ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



177. BAND HEFT 2 AUGUST 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

W. Brenschede und *H. J. Schumacher*, Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Methan, Methylchlorid und Methylenchlorid. (Eingegangen am 23. 7. 36.)

E. Lange und *K. Nagel*, Über die Bedeutung des Löslichkeitsproduktes sehr schwer löslicher Salze. (Eingegangen am 24. 7. 36.)

F. Halla, Fehlerberichtigung zu F. Halla, Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus $A(s) + B(s) = AB(s)$ und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem. Z. f. phys. Chemie (A) 175, S. 63—82, 1935. (Eingegangen am 3. 8. 36.)

Ernst Cohen und *A. K. W. A. van Lieshout*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. IV. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. II. Der Einfluß metallischer Beimengungen. (Eingegangen am 31. 7. 36.)

Konstanty Hrynakowski und *Marja Szmyt*, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. Die Systeme der drei Stellungsisomeren ortho-, meta- und para-Aminophenol. V. Mitteilung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 36.)

Nils Hellström, Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen. I. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 36.)

A. Stern und *H. Molvig*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VIII. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 8. 36.)

Der hydrolytische Zerfall von Monochloracetat in leichtem und schwerem Wasser.

Von

O. Reitz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 36.)

Es wird der hydrolytische Zerfall des Monochloracetations, der zur Bildung eines Glykolations führt, in neutraler und alkalischer Lösung in leichtem und schwerem Wasser verglichen. Die Zerfallsgeschwindigkeiten in H_2O und D_2O unterscheiden sich nur wenig.

In alkalischer Lösung besteht der Zerfall in dem Umsatz zwischen Chloracetationen und Hydroxylionen und verläuft in D_2O etwa 20% rascher als in H_2O.

In neutraler Lösung, in der eine scheinbar monomolekulare und eine bimolekulare Zerfallsreaktion nebeneinander hergehen, ist der Zerfall in D_2O etwas langsamer als in H_2O; und zwar ist sowohl die Reaktion erster Ordnung, die in dem Umsatz zwischen Chloracetationen und Wassermolekülen besteht, als auch die bimolekulare, bei der sich primär zwei Chloracetationen miteinander umsetzen, um etwa 8% langsamer.

Es wurden schon verschiedentlich Hydrolysenreaktionen in leichtem und schwerem Wasser miteinander verglichen, so die Rohrzuckerinversion[1]), Glukosidspaltungen[2]) und Esterverseifungen[3]). Alle diese bisher untersuchten Hydrolysen wurden ausschließlich entweder durch H^+- und D^+-Ionen oder durch Enzyme katalysiert. Bei der Wasserstoffionenkatalyse und ebenso in einigen Fällen bei der Enzymkatalyse wurden zum Teil recht erhebliche Beschleunigungen der Hydrolyse in D_2O beobachtet, die auch erklärt werden konnten. An Hand der Hydrolyse des Chloracetates sollte nun das Beobachtungsmaterial in einer neuen Richtung erweitert werden, insofern diese

[1]) Durch H^+- und D^+-Ionen katalysiert: Moelwyn-Hughes, E. A. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 174. Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. Gross, P., Suess, H. und Steiner, H., Naturwiss. **22** (1934) 662. Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. — Enzymatisch: Steacie, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 6. [2]) Enzymatisch: Salzer, F. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 304. [3]) Durch H^+- und D^+-Ionen katalysiert: Schwarz, K., Akad. Anz. Wien: 26. April 1934. — Enzymatisch: Rideal, E. K., Hughes, E. D., Yudkin, J. und Kemp, B. C. L., J. chem. Soc. London **1934**, 1105.

durch Wasserstoffionen nicht katalysiert, je nach den Versuchsbedingungen aber entweder durch die Wassermoleküle oder durch die Hydroxylionen herbeigeführt wird. Der Mechanismus der Reaktion ist durch eine Reihe gründlicher Arbeiten DAWSONs und seiner Mitarbeiter[1]) soweit aufgeklärt, daß sie sich für eine derartige Untersuchung gut zu eignen schien.

Der Reaktionsmechanismus.

Beim ersten Anblick erscheint die Hydrolyse des Chloracetates bzw. der Chloressigsäure recht kompliziert und wurde daher auch in den älteren Arbeiten, die sich mit ihr befassen[2]), zum Teil noch nicht richtig verstanden. Das Chloracetation und das undissoziierte Chloressigsäuremolekül können sich nämlich mit einer ganzen Reihe von Ionen und Molekülen im Sinne der folgenden Reaktionsschemata umsetzen:

$$CH_2Cl\cdot CO_2^- + X^- = CH_2X\cdot CO_2^- + Cl^- \tag{1}$$

$$CH_2Cl\cdot CO_2^- + HX = CH_2X\cdot CO_2H + Cl^- \tag{2}$$

$$CH_2Cl\cdot CO_2H + X^- = CH_2X\cdot CO_2H + Cl^-. \tag{3}$$

Hierin kann X^- ein Hydroxyl sein, aber auch irgendein Carbonsäureion, z. B. also das Chloracetation selbst oder ein im Reaktionsverlaufe entstandenes Glykolation. Im ersten Fall erhalten wir direkt das Endprodukt der Hydrolyse, ein Glykolation, im anderen Falle intermediär ein Acylacetat- z. B. Chloracetylacetation, das dann erst weiter mit Wasser hydrolysiert wird. Ebenso kann HX ein Wassermolekül oder eine Säuremolekül sein. Im allgemeinen werden also verschiedene Reaktionen nebeneinander herlaufen, die überhaupt nur durch Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen erkannt und voneinander getrennt werden können.

In alkalischer Lösung bei einem Überschuß von Alkali dominiert praktisch die Reaktion

$$CH_2Cl\cdot CO_2^- + OH^- = CH_2OH\cdot CO_2^- + Cl^- \tag{1a}$$

da ihre Geschwindigkeit groß gegen die der anderen möglichen Reak-

[1]) DAWSON, H. M. und DYSON, N. B., J. chem. Soc. London **1933**, 49 und 1133. DAWSON, H. M. und PYCOCK, E. R., J. chem. Soc. London **1934**, 778. Proc. Leeds Phil. Soc. **3** (1935/36) 135. DAWSON, H. M. und LOWSON, W., Proc. Leeds Phil. Soc. **2** (1934) 544. [2]) Z. B.: SENTER, G., J. chem. Soc. London **1907**, 460; **1909**, 1827. Z. physik. Chem. **70** (1910) 511. SENTER, G. und BULLE, F., J. chem. Soc. London **1912**, 2528. SENTER, G. und WARD, T. J., J. chem. Soc. London **1912**, 2534.

tionen ist, und erst wenn das Chloracetat schon weitgehend verbraucht ist, treten Abweichungen von dem nach der Gleichung

$$k_{bl} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b_0 - a_0} \cdot \ln \frac{a_0}{b_0} \cdot \frac{b_t}{a_t} \qquad (4)$$

berechneten Reaktionsverlaufe auf[1]), wobei a die Konzentration des Chloracetates, b die der Hydroxylionen bedeutet.

In neutraler Lösung beschränkt man sich zweckmäßig auf die Beobachtung des Anfanges der Reaktion, in dem das Glykolat, das durch die Hydrolyse entsteht, noch nicht merklich am Umsatz beteiligt ist. Man hat dann nebeneinander eine Reaktion erster Ordnung, den Umsatz des Chloracetations mit den Wassermolekülen, deren Konzentration praktisch konstant bleibt:

$$CH_2Cl \cdot CO_2^- + H_2O \xrightarrow{k_1} CH_2OH \cdot CO_2H + Cl^- \qquad (2a)$$

und eine nach der zweiten Ordnung verlaufende Stufenreaktion[2])

$$\left.\begin{aligned} 2CH_2Cl \cdot CO_2^- &\xrightarrow{k_2} CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2^- + Cl^-, \\ CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2^- + H_2O &\longrightarrow CH_2OH \cdot CO_2H + CH_2Cl \cdot CO_2^-, \end{aligned}\right\} \quad (1b)$$

bei der die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist, wie man daraus erkennt, daß freie Säure und Chlorionen während der Reaktion in äquivalenten Mengen gebildet werden. Die Reaktion in neutraler Lösung kann also in ihrem Anfangsstadium durch eine Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c + k_2 c^2 \qquad (5)$$

beschrieben werden, in der c die Konzentration des Choracetates bedeutet. Durch Veränderung von c ist es möglich, k_1 und k_2 zu bestimmen. Bei niedrigen Konzentrationen überwiegt $k_1 c$, bei höheren Konzentrationen $k_2 c^2$.

Die Hydrolyse des Chloracetates zeigt starke Salzeffekte, deren Einfluß weitgehend ausgeschaltet werden kann, wenn man durch Zusatz von $NaNO_3$ immer die gleiche Gesamtelektrolytkonzentration herstellt[2]).

Ausführung der Versuche.

Der Fortgang der Reaktion kann sowohl durch Bestimmung des freigewordenen Halogens als auch bei den Versuchen in neutraler Lösung aus der entstandenen Säure bzw. bei den Versuchen in alkalischer Lösung aus dem verbrauchten Alkali ermittelt werden.

---

[1]) DAWSON, H. M. und PYCOCK, E. R., J. chem. Soc. London **1934**, 778.

[2]) DAWSON, H. M. und DYSON, N. B., J. chem. Soc. London **1933**, 49.

Die Reaktionslösungen wurden durch Titration mit $^1/_{50}$ norm. $NaOH$ auf völlige Gelbfärbung von Methylrot bzw. durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. HNO_3 auf Entfärbung von Phenolphthalein neutralisiert, mit etwas K_2CO_3 gepuffert und hierauf die Chlorionen mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$ und $KCrO_4$ als Indikator titriert. Die Halogenbestimmungen waren etwas genauer als die Säure- bzw. Alkalibestimmungen. Kontrolltitrationen mit Vergleichslösungen von ungefähr gleicher Elektrolytzusammensetzung zeigten, daß man unter den beschriebenen Bedingungen zum richtigen Endpunkt der Titration gelangt.

Zu den Versuchen wurde reine, pulverisierte und im Vakuum getrocknete Monochloressigsäure verwandt (der Gehalt dieses Produktes an freier Säure ergab sich durch Titration zu 99·6 bzw. 99·7 %). Die Reaktionslösungen wurden für die Versuche in alkalischer Lösung hergestellt durch Einwaage von Chloressigsäure und Zugabe von überschüssigem Ätznatron und von so viel $NaNO_3$, daß die Gesamtelektrolytkonzentration etwa 1 norm. betrug, für die Versuche in neutraler Lösung durch Einwaage von Chloressigsäure und der genau äquivalenten Menge wasserfreier Soda, deren Gehalt ebenfalls durch Titration ermittelt war[1]). Der Alkaligehalt im ersten Falle wurde entweder direkt durch Titration einer Probe bestimmt (Spalte 2 in Tabelle 1) oder berechnet aus dem zu Ende des Versuches noch vorhandenen Alkali und dem freigewordenen Halogen (Spalte 3 in Tabelle 1). Von diesen Lösungen wurden zur Variation der Konzentrationen einzelne Proben verschieden stark mit 1 norm. $NaNO_3$-Lösung verdünnt, in Mengen von etwa 1 cm^3 in Glaskügelchen abgeschmolzen und die gewünschte Zeit auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Es wurden dabei Versuchsserien in leichtem und schwerem Wasser gleichzeitig angesetzt, so daß beim Vergleich zweier entsprechender Serien Temperaturschwankungen während der Versuche keine Rolle spielten.

Ergebnisse der Versuche in alkalischer Lösung.

Die Versuche in alkalischer Lösung wurden nach Gleichung (4) ausgewertet. Es wurden zwei Versuchsserien angestellt (siehe Tabelle 1). Bei der ersten Serie wechselte der Gehalt an Alkali und Chloracetat. Die Erhitzungsdauer betrug 470 Minuten bei 45·04±0·05° C. Bei der Bildung des Mittelwertes von k_{bi} für die Versuche in leichtem

[1]) Es läßt sich abschätzen, daß ein geringer Fehler in der Neutralisation für die Reaktionsgeschwindigkeit belanglos ist.

Tabelle 1. Chloracetatzerfall in alkalischer Lösung.

Konzentrationen in Mol/Liter.

Zu Anfang des Versuches			Zu Ende des Versuches			
Chlor-acetat $= a_0$	OH^- bzw. $OD^- = b_0$ gemessen	b_0 ber. $= b_t + a_0 - a_t$	$Cl^- = a_0 - a_t$	OH^- bzw. $OD^- = b_t$	$k_{bl} \cdot 10^3$	$\frac{k_{D_2O}}{k_{H_2O}}$
Serie 1, in H_2O					$T = 45{\cdot}0°$ C	
0·1026	0·363 [1]	$0{\cdot}363_5$	0·0190	$0{\cdot}344_5$	1·02	
0·1026	0·363	$0{\cdot}362_2$	$0{\cdot}0188_6$	$0{\cdot}343_4$	1·03	
0·0817	0·289	0·284	0·0122	$0{\cdot}272_2$	1·21	
0·0581	0·205	0·201	$0{\cdot}0070_6$	$0{\cdot}193_6$	(1·40)	
0·0410	0·145	0·137	0·0034	$0{\cdot}133_9$	(1·35)	
					Mittel 1·13	
in D_2O (96·1%)						
0·1284	—	0·400	$0{\cdot}0297_6$	0·370	1·46	1·20
0·0980	0·305	0·256 ?	$0{\cdot}0138_7$	0·242	1·30	(Extrapol.
0·0811	0·252	0·258	0·0118	$0{\cdot}246_7$	$1{\cdot}32_5$	auf reines
					Mittel 1·36	D_2O $1{\cdot}2_1$)
Serie 2, in H_2O					$\frac{1}{b_0 - a_0} \log \frac{a_0 b_t}{b_0 a_t}$	
0·1676	—	$0{\cdot}546_7$	0·0735	0·473	0·496	
0·1676	—	0·530	0·0724	$0{\cdot}457_5$	0·502	
in D_2O (98·6%)						
0·187	—	$0{\cdot}474_5$	0·0835	0·391	0·601	
0·187	—	0·478	0·0830	0·395	0·605	$1{\cdot}2_1$

Wasser bei dieser Serie wurde berücksichtigt, daß die titrierten Halogenmengen bei Versuch 4 und 5 außerordentlich klein waren, die Titrationen infolgedessen mit größerer Ungenauigkeit behaftet sind und eine Überschreitung des Titrationsendpunktes sehr wohl möglich ist. Versuch 4 wurde daher bei der Mittelbildung mit dem Gewicht $^1/_2$ eingesetzt, Versuch 5 überhaupt fortgelassen. DAWSON [2]) findet bei 45° C für k_{bl} je nach der Chloracetat- und OH^--Konzentration in leichtem Wasser Werte von $1{\cdot}09 - 1{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$ in Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Werte. Die Hydrolyse erfolgt mit OD^--Ionen etwa 20% rascher als mit OH^--Ionen.

Es wurde noch eine zweite Versuchsserie mit etwas höherer Chloracetatkonzentration ausgeführt und die Reaktion erst später als bei der ersten Serie abgebrochen. Die titrierten Halogenmengen waren daher größer und die Versuche selbst genauer. Da die Tempe-

[1]) Durch Titration in 1 cm³ Lösung bestimmt und bei den folgenden Versuchen mit Hilfe dieser Bestimmung aus dem Verdünnungsverhältnis berechnet.

[2]) DAWSON, H. M. und PYCOCK, E. R., J. chem. Soc. London **1934**, 778.

ratur hierbei nicht ganz konstant war, ist als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit nur $\frac{1}{b_0 - a_0} \cdot \log \frac{a_0}{b_0} \cdot \frac{b_t}{a_t}$ angegeben und miteinander verglichen. Die Versuche führten zu dem gleichen Ergebnis wie die ersten.

Ergebnisse der Versuche in neutraler Lösung.

Tabelle 2. Chloracetatzerfall in neutraler Lösung.

In H_2O			In D_2O (95·1—96·2 %)			Bemerkungen
Chloracetatkonzentration c_0 in Mol/Liter zu Anfang des Versuches	Relativer Umsatz während des Versuches $\Delta c/\bar{c}$ aus Bestimmung der H^+-Ionen	Cl^--Ionen	Chloracetatkonzentration c_0 in Mol/Liter zu Anfang des Versuches	Relativer Umsatz während des Versuches $\Delta c/\bar{c}$ aus Bestimmung der D^+-Ionen	Cl^--Ionen	
Serie 1						
0·186	0·0865	0·092	—	—	—	1100 Min. auf etwa 73° C erhitzt
0·231	0·096	0·095				
0·306	0·105	0·107				
$0{\cdot}466_5$	0·1295	0·1285				
0·598	0·1515	0·152				
0·770	0·1755	0·1765				
1·015	0·214	0·2175				
1·015	0·2145	0·2125				
Serie 2						
0·350	—	0·1215	0·281	0·114	0·101	1150 Min. auf etwa 73·5° C erhitzt
$0{\cdot}382_5$		0·126	0·439	0·129	0·128	
0·607		0·163	0·598	0·1555	0·147	
1·001		0·234	1·000	0·215	0·213	
Serie 3						
$0{\cdot}146_5$	0·0545	0·054	0·246	0·0595	0·0615	900 Min. auf etwa 72° C erhitzt
0·189	0·062	0·060	0·248	0·0615	0·062	
0·319	0·073	0·0745	0·347	0·0745	0·070	
0·685	0·111	0·115	0·634	0·0975	0·0975	
0·999	0·148	0·148	0·993	0·1385	0·138	

Zur Auswertung der Versuche in neutraler Lösung wurde Gleichung (5) etwas vereinfacht. Da die Reaktionen nach einem verhältnismäßig kleinen Umsatz Δc abgebrochen wurden, konnte an Stelle des Differentialquotienten der Differenzenquotient $\Delta c/t$ eingeführt und die Konzentration c des Chloracetates konstant gleich der mittleren Konzentration während des Versuches $\bar{c} = c_0 - \Delta c/2$ gesetzt werden. Es ergibt sich so

$$\frac{\Delta c}{t} = k_1 \cdot \bar{c} + k_2 \cdot \bar{c}^2$$

oder bei konstanter Versuchszeit t während einer Versuchsserie

$$\frac{\Delta c}{\bar{c}} \text{ proportional } k_1 + k_2 \cdot \bar{c}.$$

Trägt man daher die für verschiedene Chloracetatkonzentrationen während der gleichen Zeit bei gleicher Temperatur gefundenen prozentualen Umsätze gegen die Konzentrationen auf, wie es in Fig. 1 geschehen ist, so ergibt sich eine Gerade, deren Abschnitt auf der Ordinatenachse proportional k_1, deren Neigung proportional k_2 ist. Auf diese Weise wurden aus den in Tabelle 2 angeführten Versuchsserien relative Werte[1]) für k_1 und k_2 in H_2O und in D_2O graphisch ermittelt (siehe

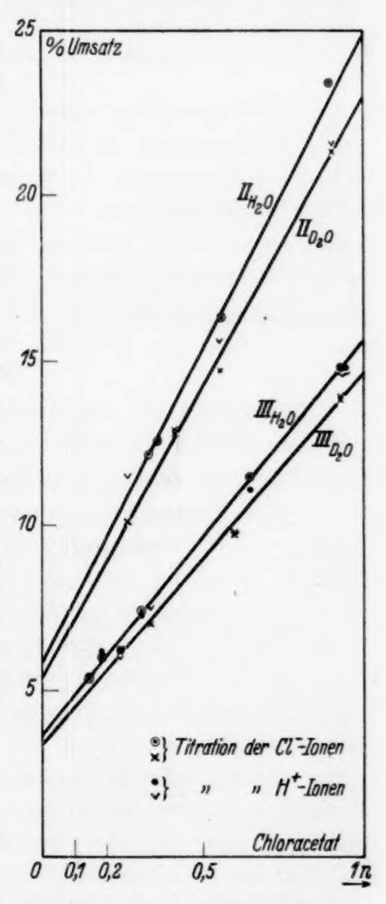


Fig. 1. Geschwindigkeit des hydrolytischen Zerfalles von Chloracetat in neutraler Lösung in leichtem und schwerem Wasser.

[1]) Die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten sind z. B. aus Serie 2 für H_2O $k_{1(73{\cdot}5^\circ C)} = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ min^{-1} und $k_{2(73{\cdot}5^\circ C)} = 1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1}min^{-1}; für D_2O $k_{1(73{\cdot}5^\circ C)} = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ min und $k_{2(73{\cdot}5^\circ C)} = 1{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1}min^{-1}. G. SENTER (Z. physik. Chem. **70** (1910) 511) findet für k_1 bei 102° C etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} bei einem Temperaturanstieg der Reaktion um den Faktor 3·2 pro 10°. Mit diesem Faktor extrapoliert ergibt sich hier $k_{1(103{\cdot}5^\circ C)} = 1{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}. Der Anstieg von k mit wachsender Chloracetatkonzentration, der k_2 liefert, ist bei den SENTERschen Versuchen, die noch ohne Kenntnis des genauen Mechanismus und ohne Berücksichtigung von Salzeffekten ausgeführt wurden, sehr viel kleiner als hier. Für die alkalische Hydrolyse, die er auch untersucht, findet er eine größenordnungsmäßig zu kleine Konstante. Da er aber in dieser Arbeit als Konstante für eine bimolekulare Reaktion mit gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner den Ausdruck $k = \frac{1}{t \cdot c_0} \cdot \frac{c_t}{c_0 - c_t}$ an Stelle von $k = \frac{1}{t \cdot c_0} \cdot \frac{c_0 - c_t}{c_t}$ angibt, muß man annehmen, daß die Versuche mit dieser falschen Formel ausgewertet sind. Zu einer Nachprüfung sind die Versuchsdaten nicht ausführlich genug angegeben.

Tabelle 3). Die geraden Linien in der Figur sind so gelegt, daß ihre rückwärtigen Verlängerungen die Abszissenachse in demselben Punkte schneiden, denn es ließen sich keine systematischen Abweichungen in der Lage dieser Schnittpunkte für H_2O und D_2O feststellen. Dies bedeutet, daß das Verhältnis $k_1 : k_2$ für H_2O das gleiche ist wie für D_2O, daß also beide Geschwindigkeitskonstanten in schwerem Wasser um den gleichen Betrag — um etwa 7 % — herabgesetzt werden.

Tabelle 3. Relative Geschwindigkeitskonstanten des hydrolytischen Zerfalles von Chloracetat in neutraler Lösung in H_2O und D_2O.

	$k_1 : k_2$	$k_{1_{D_2O}} / k_{1_{H_2O}}$	$k_{2_{D_2O}} / k_{2_{H_2O}}$
Serie 1 (H_2O).	$57 : 172 = 0{\cdot}33$	—	—
Serie 2 (H_2O).	$59 : 189 = 0{\cdot}31_2$	$0{\cdot}9_2$	0·93
Serie 2 (D_2O 95·6 %)	$54 : 176 = 0{\cdot}30_7$		
Serie 3 (H_2O).	$37 : 119 = 0{\cdot}31_1$	$0{\cdot}9_2$	0·94
Serie 3 (D_2O 95·6 %) . . .	$34 : 112 = 0{\cdot}30_4$		
Bromacetat nach Dawson[1])	0·176	—	—

Diskussion.

Wenn man die Versuchsergebnisse noch einmal zusammenfassend überblickt, so ergibt sich zunächst rein qualitativ, daß beim hydrolytischen Zerfall des Chloracetates, der durch Wassermoleküle und durch Hydroxylionen bewirkt werden kann, die Unterschiede zwischen den Geschwindigkeiten in leichtem und schwerem Wasser wesentlich kleiner sind als bei den in der Einleitung erwähnten durch Wasserstoffionen katalysierten Hydrolysenreaktionen. Die saure Esterhydrolyse verläuft in D_2O etwa 50 % rascher als in H_2O, die Rohrzuckerinversion sogar doppelt so schnell. Auch bei der Hydrolyse mit Hydroxylionen, wie sie hier untersucht wurde, findet man eine Beschleunigung der Reaktion, aber sie beträgt nur etwa 20 %. Dieser Beschleunigung der durch Hydroxylionen bewirkten Hydrolyse in schwerem Wasser steht die Hydrolyse durch die undissoziierten Wassermoleküle gegenüber, die in D_2O eine kleine Verzögerung erfährt. Es ergab sich ferner, daß diese Verzögerung der Reaktion zwischen Chloracetat und Wasser, bei der die Wassermoleküle direkt teilnehmen, denselben Betrag hat wie für die Reaktion zwischen

[1]) Dawson, H. M. und Dyson, N. B., J. chem. Soc. London **1933**, 1133.

zwei Chloracetationen, bei der das Wasser nur indirekt als Lösungsmittel beteiligt ist.

Dieser zuletzt erwähnte Lösungsmitteleffekt kann leicht erklärt werden durch die höhere Viscosität des schweren Wassers, durch die verminderte Ionenbeweglichkeit in ihm und durch andere ähnliche Einflüsse und ist nicht direkt an den Reaktionsmechanismus geknüpft. In der Tat wurde auch bei einer ganz andersartigen Reaktion, bei der durch Basen katalysierten Bromierung des Nitromethans[1]), ein Lösungsmitteleffekt gefunden, der das gleiche Vorzeichen hat und von derselben Größenordnung ist wie bei der Hydrolyse des Chloracetates.

Über den eigentlichen Reaktionsverlauf bei dieser Hydrolyse wird man ohne speziellere Annahmen folgendes aussagen können: Das Hydroxylion wird sich dem Chloracetation nähern und im Übergangszustand der Reaktion einen Zwischen- oder Stoßkomplex mit ihm bilden, in dem das Chlor schon gelockert ist. Aus diesem Komplex, der unter Aufwendung der Aktivierungsenergie erreicht wird, resultieren die Endprodukte der Reaktion, das Chlorion, welches das ursprünglich beim Hydroxyl lokalisierte Elektron mitführt, und das Glykolation:

$$R-Cl+OH^- \longrightarrow R\begin{matrix} \diagup OH^- \\ \diagdown Cl \end{matrix} \longrightarrow R-OH+Cl^-.$$

Nach einem entsprechenden Schema wird die Hydrolyse mit dem undissoziierten Wassermolekül erfolgen: An Stelle der von dem Ion ausgehenden elektrostatischen Kräfte können die Dipolkräfte des Wassermoleküls treten. Hinzu kommt lediglich, daß bei der Bildung des Zwischenkomplexes auch das Wassermolekül aufgelockert werden muß, woraus sich eine Erhöhung der Aktivierungsenergie ergibt[2]). Es ist so verständlich, daß die Reaktion mit Wassermolekülen etwa $2 \cdot 10^4$ mal langsamer verläuft als die mit Hydroxylionen[3]).

Diese Annahmen über den Reaktionsverlauf führen zu einer qualitativen Aussage über den Einfluß des schweren Wassers:

---

[1]) Reitz, O., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 363. [2]) Experimentall beobachtet aus den verschiedenen Temperaturkoeffizienten der beiden Reaktionen etwa 6 kcal (Senter, G., Z. physik. Chem. **70** (1910) 511). [3]) Aus den Versuchsdaten dieser Arbeit mit den Senterschen Temperaturkoeffizienten berechnet. Dieser Unterschied würde einer Differenz der Aktivierungsenergien von etwa 5 kcal entsprechen.

Wenn Hydroxylionen oder Wassermoleküle an einer derartigen Reaktion teilnehmen, so ist das wirksame Zentrum der negativ geladene Sauerstoff und der Ersatz von *H* durch *D* an diesem Zentrum wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so unmittelbar und stark verändern können wie bei einer Reaktion, an der das geladene Wasserstoffatom selbst direkt beteiligt ist, d. h. bei einer durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktion können wir größere Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten erwarten.

Die „Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes" unterstützte die vorliegende Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums. Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer danke ich für sein großes Interesse an den Versuchen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Zwei- und Dreistoffsystemen mit Mischkristallbildung.

(IV. Mitteilung.)

I. Campher—Bromcampher. II. Campher—Bromcampher—Borneol.

Von

Konstanty Hrynakowski, Henryk Staszewski und **Marja Szmyt.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 6. 36.)

Es wurde der Kristallisationsgang in einem Zwei- und einem Dreistoffsystem bicyclischer Terpene untersucht.

Die Untersuchungen ergaben im System Campher—Bromcampher Mischkristallbildung mit Temperaturminimum von 60·5° bei 16 Gewichtsproz. Campher (III. Typus nach Roozeboom).

Im System Campher—Bromcampher—Borneol wird aus dem Kristallisationsgang auf die Bildung von ternären Mischkristallen geschlossen. Ein Temperaturminimum des Beginnes der Kristallisation im Dreistoffsystem ist durch die Minima in den beiden Zweistoffsystemen Bromcampher—Borneol und Campher—Bromcampher verursacht.

Die Erscheinung der ternären Mischkristallbildung wird diskutiert und die Vermutung ausgesprochen, daß sich im Dreistoffsystem ternäre Mischkristalle bilden, wenn in den drei zugehörigen Zweistoffsystemen Mischkristallbildung auftritt.

Über ternäre Mischkristalle liegt bisher noch verhältnismäßig wenig Untersuchungsmaterial vor, daher gibt es noch keine allgemein gültige Erklärung ihrer Bildung.

In seinen Arbeiten über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften von Zwei- und Dreistoffsystemen organischer Komponenten weist P. Pascal[1]) darauf hin, daß bei analogem Molekülbau und -symmetrie der Komponenten die Möglichkeit besteht, Mischkristalle zu erhalten.

Nach H. G. Grimm[2]), welcher die Mischkristallbildung an Systemen anorganischer Salze untersuchte, kommt es nur darauf an, daß Molekelbau und -größe der Komponenten sowie Analogie des Kristallgittertypus die Einstellung eines ähnlichen Gitterabstandes

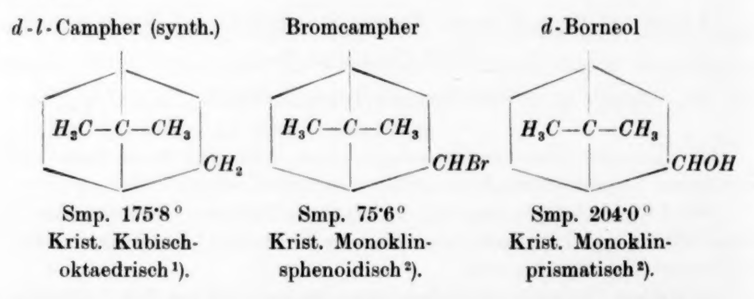
---

[1]) Pascal, P., Bull. Soc. Chim. **29** (1921) 644. [2]) Grimm, H. G., Köstermann, E., Wagner, G. und Beyersdorfer, P., Z. Elektrochem. **30** (1924) 473.

ermöglichen; die chemische Analogie der Komponenten spielt keine ausschlaggebende Rolle.

Bei unseren Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen bicyclischer Terpene fanden wir nun auch einen Kristallisationsgang, welcher der Bildung von Mischkristallen entspricht.

Es handelt sich um Campher und seine Derivate Bromcampher und Borneol.



Campher tritt in vier Modifikationen auf, deren Existenz an bestimmte Temperaturintervalle geknüpft ist. Aus dem Schmelzflusse kristallisiert Campher in Oktaedern, die sich nach dem Abkühlen in rhomboedrische Kristalle umwandeln. Diese Ergebnisse von LEHMANN[3]) und WALLERANT[4]) wurden durch Dipolmessungen bestätigt; ebenso ergaben Dipolmessungen von Borneolkristallen eine Umwandlung des Kristallgitters in letzteren[5]). Für Bromcampher fanden wir in der Literatur keine Angaben über eventuellen Polymorphismus.

Die Komponenten weisen eine weitgehende Ähnlichkeit des Molekülbaues auf, Borneol und Bromcampher unterscheiden sich jedoch im Kristallgittertypus von Campher.

Trotz dieser Unterschiede fand J. TIMMERMANS[6]), daß in den Zweistoffsystemen Campher—Borneol und Borneol—Bromcampher Mischkristallbildung auftritt, was unsere Untersuchungen dieser Systeme auch bestätigten.

Das Diagramm des Zweistoffsystems Borneol—Bromcampher entspricht dem III. Typus nach ROOZEBOOM, in dem sich bei lückenloser

[1]) WALLERANT, C. R. Acad. Sci. Paris **158** (1914) 597. [2]) GROTH, P., Chemische Krystallographie, Bd. II. Leipzig 1910. S. 673 bis 714. [3]) LEHMANN, O., Z. Kristallogr. **1** (1877) 460. [4]) WALLERANT, loc. cit. [5]) YAGER, W. A. und MORGAN, S. O., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2071 bis 2078. [6]) TIMMERMANS, J., Bull. Soc. Chim. Belgique **37** (1928) 409.

Mischkristallbildung ein Temperaturminimum befindet. Dieses Minimum liegt bei 15 Gewichtsproz. Borneol und 63·5°.

Campher und Borneol bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen nach dem I. Typus von Roozeboom.

Versuchsteil.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir Substanzen von der Firma E. Merck, Darmstadt, deren Reinheit durch Ermittelung ihrer Schmelzpunkte geprüft wurde. Die erhaltenen Temperaturen sind oben angegeben.

Wir untersuchten zunächst das Zweistoffsystem Campher—Bromcampher; unsere Ergebnisse haben wir in Tabelle 1 zusammengestellt. Nach der Tabelle wurde das Diagramm Fig. 1 gezeichnet.

Tabelle 1.

Gewichtsproz. Campher	Temp. des Beginns der Kristallisation	Temp. der Beendigung d. Kristallisation	Gewichtsproz. Campher	Temp. des Beginns der Kristallisation	Temp. der Beendigung d. Kristallisation
—	75·8	—	50	112·5	—
5	71·0	65·0	60	127·5	114·0
10	66·8	61·5	70	141·6	—
15	62·0	61·3	75	148·8	133·0
20	66·8	62·0	80	154·5	138·8
30	83·5	70·0	90	166·0	152·0
40	99·0	85·8	100	176·0	—
45	106·5	88·2			

Die Erstarrungskurven der einzelnen Schmelzen weisen Kristallisationsbereiche auf, statt der in gewöhnlichen Mischungen angetroffenen Haltepunkte der Temperatur, die den Gleichgewichten zwischen flüssiger Schmelze und ausscheidenden Kristallen entsprechen.

Die Temperaturen des Beginnes und der Beendigung der Kristallisation in den einzelnen Schmelzen ergeben zwei Kurven mit einem Temperaturminimum von 60·5° bei 16 Gewichtsproz. Campher.

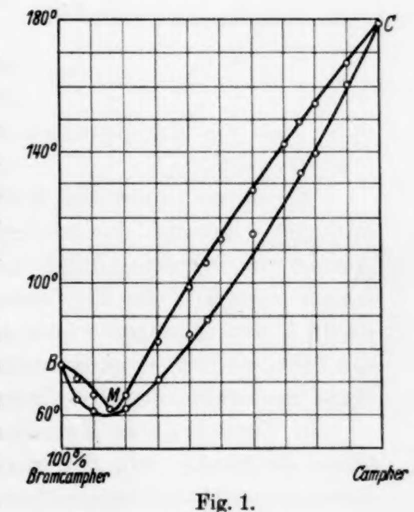


Fig. 1.

In dem Temperatur-Konzentrationsintervall *BMC*, das durch die beiden Kurven begrenzt wird, befindet sich die flüssige Schmelze im Gleichgewicht mit den ausscheidenden Mischkristallen.

Wir haben es hier also mit einem System zu tun, in dem lückenlose Mischkristallbildung stattfindet. Das Diagramm entspricht dem III. Typus nach Roozeboom.

Da in den drei Zweistoffsystemen zwischen Campher, Borneol und Bromcampher Mischkristallbildung auftritt, lag die Vermutung

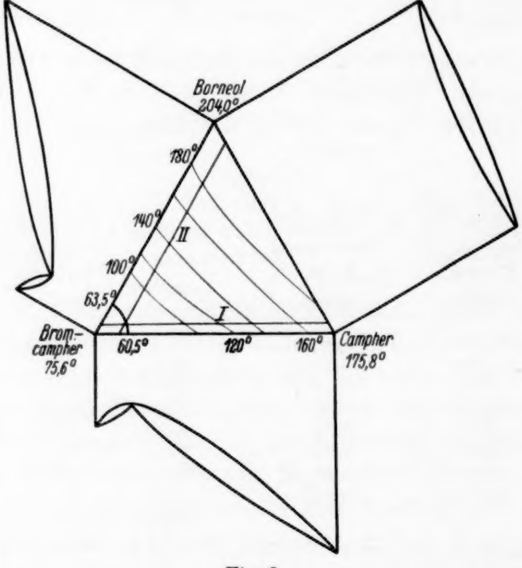


Fig. 2.

nahe, daß die Komponenten im Dreistoffsystem gleichfalls Mischkristalle bilden.

Wir untersuchten den Kristallisationsgang des Dreistoffsystems Campher—Borneol—Bromcampher, indem wir die Diagramme einer Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeiteten und die Ergebnisse dann zusammenstellten. Zu sämtlichen Untersuchungen wurde die thermische Analyse angewandt.

Wir werden den Kristallisationsgang im Dreistoffsystem an Hand von zwei Schnitten (Schnitt I und II, Fig. 2) besprechen.

In Fig. 2 ist das Konzentrationsdreieck des untersuchten Systems dargestellt, mit den zugehörigen Diagrammen der Zweistoffsysteme sowie den eingezeichneten Schnitten I und II.

Schnitt I entspricht einer Konzentration von konstant 5 Gewichtsproz. Borneol. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, auf Grund der das Diagramm des Schnittes, Fig. 3, erhalten wurde.

Tabelle 2.

Gewichts-proz. Campher	Ge-wichts-proz. Brom-campher	Temp. des Be-ginns der Kri-stalli-sation	Temp. d. Been-digung der Kri-stalli-sation	Gewichts-proz. Campher	Ge-wichts-proz. Brom-campher	Temp. des Be-ginns der Kri-stalli-sation	Temp. d. Been-digung der Kri-stalli-sation
—	95	72·0	65·0	50	45	122·3	111·0
5	90	69·0	63·0	55	40	129·0	113·2
10	85	63·8	62·0	60	35	136·8	—
15	80	69·6	64·0	65	30	142·0	128·8
20	75	76·5	70·0	70	25	148·5	—
25	70	84·6	74·5	75	20	153·0	—
30	65	92·0	80·5	80	15	160·3	—
35	60	99·6	85·0	85	10	165·5	—
40	55	107·0	97·0	90	5	169·0	—
45	50	115·0	—	95	—	174·0	—

Der Schnitt wurde parallel zu dem Zweistoffsystem Campher—Bromcampher ausgeführt, und die Erstarrungskurven aller Schmelzen dieses Schnittes weisen ebenso wie in dem erwähnten Zweistoffsystem Kristallisationsintervalle auf.

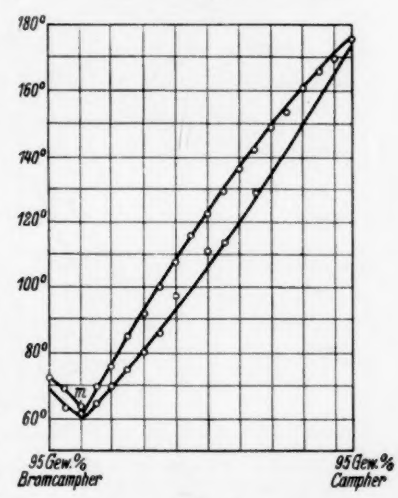


Fig. 3.

Die beiden Kurven des Beginnes und der Beendigung der Kristallisation berühren sich in einem Temperaturminimum von 62·0° bei 11·5 Gewichtsproz. Campher. In den Schmelzen mit hoher Konzentration von Campher (über 70%) gelang es uns nicht mehr, die Temperaturen der Kristallisationsbeendigung zu erfassen, da wir zu den Erstarrungskurven die Temperaturmessungen je 15 Sekunden ausführten, und der Kristallisationsbereich in diesen Schmelzen wegen der geringen Schmelzwärme des Camphers sehr klein war.

Im Temperatur-Konzentrationsintervall, das durch die beiden Kurven begrenzt ist, befindet sich die flüssige Schmelze im Gleich-

gewicht mit ternären Mischkristallen, die aus Campher, Bromcampher und Borneol bestehen.

Der Zusatz von 5 Gewichtsproz. Borneol zu den Mischkristallen des Zweistoffsystems Campher — Bromcampher bewirkte eine Erhöhung der Kristallisationstemperaturen. Für das Temperaturminimum beträgt die Erhöhung 1·5°.

Tabelle 3.

Gewichtsproz. Borneol	Gewichtsproz. Bromcampher	Temp. des Beginns der Kristallisation	Temp. d. Beendigung der Kristallisation	Gewichtsproz. Borneol	Gewichtsproz. Bromcampher	Temp. des Beginns der Kristallisation	Temp. d. Beendigung der Kristallisation
—	90	67·0	64·0	40	50	134·5	110·0
2	88	65·5	61·7	45	45	141·8	114·5
4	86	63·5	61·0	50	40	149·0	127·0
6	84	62·8	61·0	60	30	163·2	143·0
10	80	73·6	65·0	65	25	170·8	150·0
20	70	94·0	—	70	20	175·8	160·0
30	60	116·0	93·0	80	10	191·0	180·0
35	55	126·7	—	90	—	202·5	—

Fig. 4 stellt das Kristallisationsdiagramm von Schnitt II dar, welcher einer Konzentration von konstant 10 Gewichtsproz. Campher entspricht; der Schnitt wurde also parallel zu dem Zweistoffsystem Borneol — Bromcampher ausgeführt.

Das Diagramm wurde nach Tabelle 3 gezeichnet, in der unsere Untersuchungsergebnisse zusammengestellt sind.

Auch in diesen Schmelzen erhielten wir Kristallisationsbereiche. Die Temperaturen des Beginnes und der Beendigung der Kristallisation bilden zwei Kurven mit einem Minimum bei 6 Gewichtsproz. Borneol und 61·0°.

Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, bilden die Komponenten des Dreistoffsystems Borneol — Campher — Bromcampher ternäre Mischkristalle bei jedem Mischungsverhältnis der Komponenten.

Fig. 4.

Fig. 5 stellt das Raumdiagramm des Systems dar; die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation wurden senkrecht zum Konzentrationsdreieck gegeben. Diese Temperaturen bilden eine einheitliche Fläche des Kristallisationsbeginnes, durch die ein Temperaturminimum verläuft, welches die Minima der Zweistoffsysteme Bromcampher—Borneol und Campher – Bromcampher miteinander verbindet.

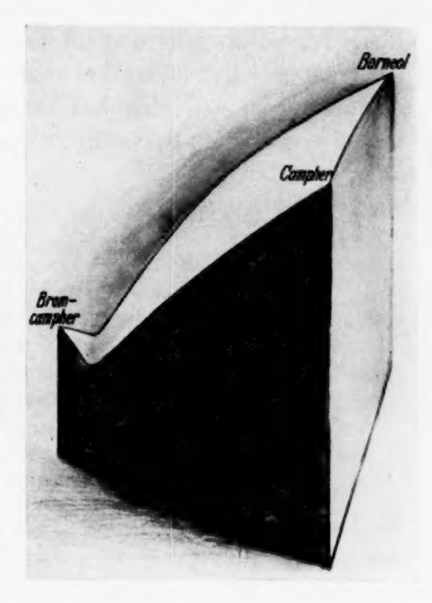


Fig. 5.

Es sei erwähnt, daß die Untersuchung des Systems nach unserer Methode mit einigen Schwierigkeiten verbunden war, da die Komponenten leicht sublimierten, auch ließen sich die Temperaturen der Beendigung der Kristallisation wegen der Plastizität der kristallinischen Masse nur schwer feststellen. Die Schmelzen neigten zu Unterkühlungen.

Diskussion.

Eine Betrachtungsweise der ternären Mischkristallbildung nur vom Standpunkt der kristallographischen oder chemischen Analogie aus kann die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung nicht beantworten. Die drei dicyclischen Terpene Campher, Bromcampher und Borneol bilden ternäre Mischkristalle trotz der Unterschiede im Gittertypus und trotz des Auftretens von polymorphen Modifikationen im Campher und Borneol.

Nach A. Benrath und H. Schackmann[1]) tritt trotz ähnlichem Gittertypus und Molekülbau der Komponenten in einem Dreistoffsystem keine ternäre Mischkristallbildung auf, wenn die Löslichkeitsunterschiede zweier Komponenten, die miteinander Mischkristalle bilden, in der dritten, die als Lösungsmittel betrachtet wird, zu groß sind. Es kann sich in solchen Fällen ein Löslichkeitsgleichgewicht herstellen, das der Bildung von Mischkristallen nicht förderlich ist.

[1]) Benrath, A. und Schackmann, H., Z. anorg. allg. Chem. 218 (1934) 139 bis 145.

Ohne Zweifel wird erst die Anwendung von Messungen der Dipolmomente, der Aktivierungswärmen und des thermischen Potentials den Einfluß des Mediums — der dritten Komponente — auf die Bildung von ternären Mischkristallen erklären.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Mischkristalle, die aus bestimmten Lösungen erhalten werden, sich bei der Kristallisation aus anderen Lösungsmitteln nicht bilden.

Was die Kristallisation aus Dreistoffschmelzen anbetrifft, so vermuten wir, daß sich im Dreistoffsystem ternäre Mischkristalle bilden, wenn in den drei zugehörigen Zweistoffsystemen Mischkristallbildung auftritt.

Poznań, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität.
Mai 1936.

Untersuchungen über Amalgamkonzentrationsketten und Elektroden zweiter Art in nichtwässerigen Lösungsmitteln[1].

Von

H. Ulich und **G. Spiegel.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 36.)

Mit Amalgamtropfelektroden, die ein von der Ausflußgeschwindigkeit unabhängiges Potential liefern, wurden Natriumamalgam-Konzentrationsketten gemessen. Die Ergebnisse stimmen in Aceton, Pyridin und Methanol mit denen in Wasser überein; in Acetonitril zeigen sich Abweichungen.

Ketten aus zwei Elektroden zweiter Art ergaben in Aceton, Pyridin und Acetonitril im allgemeinen keine konstanten EMK-Werte.

Zur Bestimmung der Aktivitäten von $NaCl$ in Methanol wurden Konzentrations-Doppelketten gemessen. In verdünnten Lösungen zeigten sich die gleichen Störungen, die schon WOLFENDEN beobachtete.

1. Überblick über frühere Arbeiten.

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß über die Brauchbarkeit von Amalgamelektroden und von Elektroden zweiter Art in wasserfreien Lösungsmitteln bisher nur verhältnismäßig wenig sichere Angaben vorliegen. Wenn man von Methanol und Äthanol als Lösungsmittel absieht, bleiben, soweit uns bekannt ist, nur folgende Elektroden zweiter Art übrig, die strengen Ansprüchen genügen:

$Ag \mid AgCl$ in Eisessig[2];
Tl (Amalg.) $\mid TlCl$; $Zn \mid ZnCl_2 \cdot 10\, NH_3$ in Ammoniak[3];
$Mg \mid MgBr_2 \cdot 2\,(C_2H_5)_2O$; $Hg \mid HgBr$ in Äther[4];
$Hg \mid HgJ$; Cd (Amalg.) $\mid CdJ_2$ in Aceton[5].

In folgenden Fällen sind Amalgamelektroden in wasserfreien, nichtwässerigen Lösungsmitteln (außer Alkoholen) untersucht und als brauchbar befunden worden:

---

[1]) Dissertation der Universität zu Rostock, eingereicht am 15. November 1935 bei der Philosophischen Fakultät. [2]) HESTON und HALL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1462. [3]) ELLIOTT und YOST, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1057. [4]) SCHERER und NEWTON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 18. [5]) YOSHIDA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **17** (1928) 1279.

Alkaliamalgame in Pyridin[1]);
Erdalkaliamalgame in Pyridin[2])
Aluminiumamalgame in Pyridin[3]);
Lanthanamalgame, Ceramalgame in Pyridin[4]);
Alkaliamalgame, Calciumamalgam in Äthylamin[5]);
Kaliumamalgam in Äther[6]);
Alkaliamalgame in Ammoniak[7]);
Aluminiumamalgam in Äthylbromid[8]).

Von den zahlreichen Autoren, die Alkohole als Lösungsmittel benutzt und Elektroden zweiter Art und Amalgamelektroden untersucht haben, seien vor allem folgende genannt: NEUSTADT[9]), MACFARLANE und HARTLEY[10]), BUCKLEY und HARTLEY[11]), NONHEBEL und HARTLEY[12]), WOLFENDEN, WRIGHT, ROSS KANE und BUCKLEY[13]).

Wir haben uns bemüht, das Material über Elektroden zweiter Art und Amalgamelektroden zu vermehren, und zwar in den Lösungsmitteln Acetonitril, Pyridin, Aceton und Methanol.

2. Die Meßapparatur.

Die EMK wurde mit einem Kompensationsapparat von Hartmann & Braun gemessen. Ein Internationales Weston-Normal-Element lieferte die Vergleichsspannung. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer. Die physikalische Empfindlichkeit dieser Apparatur ist größer als erforderlich, da im günstigsten Falle noch $5 \cdot 10^{-6}$ Volt ohne Schwierigkeiten abzulesen sind.

---

[1]) CADY, J. physic. Chem. **2** (1898) 551. RICHARDS und GARROD-THOMAS, Z. physik. Chem. **72** (1910) 165. [2]) CADY, J. physic. Chem. **2** (1898) 551. MÜLLER, R. und KNAUS, Z. anorg. allg. Chem. **130** (1923) 173. TAMELE, J. physic. Chem. **28** (1924) 502. [3]) MÜLLER, R., Z. Elektrochem. **35** (1929) 240. [4]) MÜLLER, R., Mh. Chem. **53** (1929) 215. MÜLLER, R. und SCHMIDT, H. J., Mh. Chem. **53** (1929) 224. [5]) LEWIS und KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **32** (1910) 1459. LEWIS und KEYES, J. Amer. chem. Soc. **34** (1912) 119; **35** (1913) 340. LEWIS und ARGO, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 1983. TAMELE, J. physic. Chem. **28** (1924) 502. [6]) BENT und GILFILLAN, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 247. [7]) PLESKOW und MONOSSOHN, Acta physicochimica URSS. **2** (1935) 615. [8]) DADIEU, Mh. Chem. **47** (1926) 497. [9]) NEUSTADT, Z. Elektrochem. **16** (1910) 866. [10]) MACFARLANE und HARTLEY, Philos. Mag. Ser. 7, **13** (1932) 425. [11]) BUCKLEY und HARTLEY, Philos. Mag. Ser. 7, **8** (1929) 320. [12]) NONHEBEL und HARTLEY, Philos. Mag. Ser. 6, **50** (1925) 729. [13]) WOLFENDEN, WRIGHT, ROSS KANE und BUCKLEY, Trans. Faraday Soc. **23** (1927) 491.

3. Reindarstellung der Lösungsmittel und Salze.

Da es wichtig war, bei den Versuchen Feuchtigkeit und Sauerstoff sorgfältig fernzuhalten, wurden die benutzten Gefäße nach der Reinigung bei 150° getrocknet und im Stickstoffstrom abgekühlt.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und mittels salzsaurer Titanochloridlösung[1]), alkalischer Pyrogallollösung[2]), Natronkalk, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gereinigt. Eine glühende Kupferspirale in einem Quarzrohr diente zum Nachweis, daß der Sauerstoff restlos entfernt war.

Acetonitril, „Präparat Schuchardt", wurde mit Calciumchlorid behandelt. Es bildeten sich zwei Schichten, deren untere, wässerige, mit dem Scheidetrichter von der oberen getrennt wurde. Ein anderes Acetonitrilpräparat, das wir vom Werk Höchst der I. G. Farbenindustrie erhalten hatten, war so weit wasserfrei, daß sich ein Behandeln mit Calciumchlorid erübrigte. Das Nitril wurde darauf fünf- bis sechsmal über Phosphorpentoxyd destilliert, bis das Phosphorpentoxyd sich nicht mehr verfärbte. Das Lösungsmittel wurde noch zweimal über entwässertem und bei 170° C getrocknetem Kaliumcarbonat fraktioniert, da im synthetisch hergestellten Nitril Essigsäure vorhanden ist, und WALDEN und BIRR[3]) die Beobachtung machten, daß leicht Phosphorpentoxyd in das Destillat mitgerissen wurde. Die letzte Destillation wurde ohne jeden Zusatz im reinen Stickstoffstrom vorgenommen[4]). Die Bestimmung der Dichte bei 25° C (0·7768) lieferte den gleichen Wert, wie ihn WALDEN und BIRR[5]) gefunden hatten.

Aceton, „Präparat Kahlbaum, aus der Bisulfitverbindung", wurde mehrere Tage über bei 170° C entwässertem Kaliumcarbonat stehen gelassen und einige Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gekocht. Nach der ersten Destillation wurde die gleiche Behandlung wiederholt. Die mittlere Fraktion hatte bei 20° C eine Dichte von 0·7916.

Methanol, „Kahlbaum zur Analyse", wurde wie folgt behandelt: Der Alkohol wurde mit Natriumdraht vorgetrocknet. Die entstehende Natronlauge setzt sich mit Natriumalkoholat in das Gleichgewicht

$$NaOCH_3 + H_2O \leftrightarrows NaOH + CH_3OH$$

(vgl. HARTLEY und RAIKES[6])). Sodann wurden nach LUND und BJERRUM[7]) 25 g Jodmethyl und getrocknetes Magnesiumpulver zur Reaktion gebracht und zur entstandenen GRIGNARD-Verbindung der vom Natrium abdestillierte Alkohol (ungefähr 1 Liter) gegossen und dann fraktioniert. Nach Wiederholung dieses Trocknungsverfahrens wurde die letzte Destillation des Methanols wieder im Stickstoffstrom ausgeführt. Die Dichte bei 18° C ergab den Wert 0·7935, welcher mit den Angaben der International Critical Tables übereinstimmt.

---

[1]) KNECHT, Ber. dtsch. chem. Ges. **33** (1933) 1550. [2]) TREADWELL, Analytische Chemie. Leipzig: Fr. Deuticke. II, S. 666. 1935. [3]) WALDEN und BIRR, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 269. [4]) COWLEY und PARTINGTON (J. chem. Soc. London **1935**, 604) beschreiben in einer Arbeit, die erst nach Abschluß unserer Messungen erschien, eine ganz ähnliche Methode zur Herstellung von reinstem Acetonitril. [5]) WALDEN und BIRR, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 269. [6]) HARTLEY und RAIKES, J. chem. Soc. London **127** (1925) 524. [7]) LUND und BJERRUM, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 210.

Pyridin, I. G.-Präparat, „rein", wurde nach Angaben von CADY[1]) und R. MÜLLER[2]) mit Natrium behandelt und destilliert. Es wurde sodann mehrere Stunden am Rückflußkühler mit geschmolzenem Ätzkali gekocht und abdestilliert. Nach nochmaliger Behandlung mit Ätzkali wurde schließlich im Stickstoffstrom fraktioniert. Das Präparat war wasserhell.

Sämtliche Destillationen wurden in Normalschliffapparatur mit langer Destillierkolonne nach WIDMER-SCHENCK ausgeführt.

Natriumjodid, „Merck reinst", Kaliumjodid, „Merck zur Analyse", Lithiumchlorid, „Kahlbaum wasserfrei, geschmolzen", wurden sämtlich aus reinstem Aceton in der von ULICH[3]) angegebenen Apparatur im Stickstoffstrom umkristallisiert. Kaliumjodid, das sich in der Kälte leicht löst, fällt beim Erwärmen aus. Die Salze wurden bei 110° C im Stickstoffstrom getrocknet. Dabei zersetzt sich die Aceton-Halogenid-Anlagerungsverbindung, und das reine weiße Salz bleibt zurück.

Kaliumrhodanid, „Kahlbaum zur Analyse", wurde nach Vorschriften von UNMACK, MURRAY-RUST und HARTLEY[4]) aus absolutem Alkohol umkristallisiert und im Stickstoffstrom bei 110° C getrocknet.

Die schwer löslichen Schwermetallrhodanide, Silberrhodanid, Bleirhodanid und Thalliumrhodanid wurden in Wasser ausgefällt, im Mörser verrieben, des öfteren ausgewaschen, filtriert und bei 150° C getrocknet.

4. Die Amalgamelektroden.

Quecksilber, „Kahlbaum zur Analyse", wurde in bekannter Weise durch Elektrolyse und mehrfache Hochvakuumdestillation gereinigt. Das Natriumamalgam wurde elektrolytisch nach DRUCKER und RIETHOF[5]) hergestellt. Als zweckmäßig erwies sich hierbei die Verwendung einer Überlaufelektrode an Stelle einer nach unten offenen Tropfelektrode. Die Konzentrationsbestimmung des Amalgams erfolgte in Anlehnung an die Methode von RICHARDS und CONANT[6]) durch Titration.

Verschiedene Arten von Tropfelektroden wurden im Laufe der Arbeit untersucht. Zunächst waren Formen richtunggebend, wie sie HARNED[7]), KNOBEL[8]), MACINNES und PARKER[9]), MACINNES und BEATTIE[10]) für Messungen von Konzentrationsketten benutzten. Aus dem Vorratsgefäß floß das Amalgam in eine Kapillare, die durch ihre

---

[1]) CADY, J. physic. Chem. 2 (1898) 551. [2]) MÜLLER, R., Mh. Chem. 43 (1922) 67. [3]) ULICH, Chem. Fabrik 4 (1931) 278. [4]) UNMACK, MURRAY-RUST und HARTLEY, Proc. Roy. Soc. London (A) 127 (1930) 228. [5]) DRUCKER und RIETHOF, Z. physik. Chem. 111 (1924) 1. [6]) RICHARDS und CONANT, J. Amer. chem. Soc. 41 (1922) 601. [7]) HARNED, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 676; 51 (1929) 416. [8]) KNOBEL, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 70. [9]) MACINNES, und PARKER, J. Amer. chem. Soc. 37 (1915) 1445. [10]) MACINNES und BEATTIE, J. Amer. chem. Soc. 42 (1920) 1118.

feine Spitze das Amalgam in das Elektrodengefäß tropfen ließ. Ein Glashahn im oberen Teil der Kapillare regulierte den Amalgamstrom. Am Boden des Vorratsgefäßes war ein Platindraht als Stromzuführung eingeschmolzen. Jedoch war störend, daß sich mit dem Glashahn die Tropfgeschwindigkeit schlecht einstellen ließ und der Amalgamfaden öfters riß. Diese Nachteile wurden durch eine neue Anordnung des Zuflusses beseitigt (siehe Fig. 1). Ein durch Kapillare und Quetschhahn führender Platindraht verhinderte das Abreißen des Amalgamfadens. Nach eingehenden Untersuchungen von geraden und umgebogenen Tropfelektroden, von Kapillaren mit voller Öffnung bis zur haarfeinen Spitze erwies sich, daß eine Überlaufelektrode mit feiner umgebogener Spitze sich am besten für die Versuche eignete, da sie am wenigsten dazu neigt, Lösungsmittel einzusaugen.

Fig. 1.
Amalgamtropfelektrode.

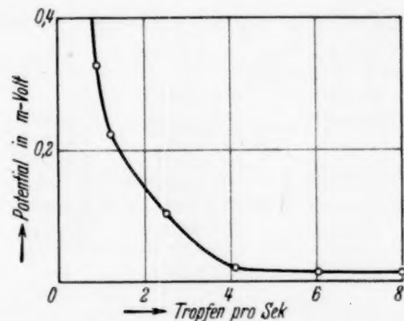


Fig. 2. Abhängigkeit des Potentials einer Amalgamtropfelektrode von der Tropfgeschwindigkeit.

Wolfenden[1]) und seine Mitarbeiter beobachteten an ihrer Tropfelektrode, daß die EMK von der Tropfgeschwindigkeit des Amalgams stark abhängig war. Sie konnten kein Anzeichen dafür feststellen, daß es eine Grenzgeschwindigkeit gäbe, über die hinaus ein weiteres Anwachsen des Amalgamflusses keine Wirkungen mehr auf die EMK habe. Diese Schwierigkeiten traten bei Messungen mit Elektroden der eben beschriebenen Art nicht auf. Bei hinreichender Tropfgeschwindigkeit geben diese ein völlig konstantes Potential. Das Diagramm in Fig. 2 gibt die Abhängigkeit von der Tropfgeschwindigkeit wieder.

---

[1]) Wolfenden, Wright, Ross Kane und Buckley, loc. cit.

5. Natriumamalgam-Konzentrationsketten.

Natriumamalgam-Konzentrationsketten [*Na*-Amalg. (c_1) | Na^+-Lösung | *Na*-Amalg. (c_2)] wurden bei 20° C in Acetonitril, Aceton, Pyridin und Methanol untersucht. Natriumjodid (0·1 norm.) diente als Elektrolyt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In den ersten Reihen sind die Amalgamkonzentrationen in Gewichtsprozenten und Molenbrüchen (x_{Na}) angeführt, sodann die EMK-Werte der Ketten, die aus dem Amalgam Nr. 1 und einem folgenden kombiniert wurden.

Um die Aktivitäten des Natriums in den Amalgamen zu bestimmen, wurde die graphische Extrapolationsmethode nach Lewis und Randall[1]) angewandt. Es zeigte sich, daß die den beiden verdünntesten Amalgamen $(x_{Na} < 0·001)$ entsprechenden Punkte von der Grenzgeraden abweichen und daher für die Aktivitätsberechnung unbrauchbar sind.

Tabelle 1. Natriumamalgam-Konzentrationsketten bei 20° C.

	% *Na*	x_{Na}	E_1	E_2	E_3	E_4
1.	0·008881	0·0007440	0	0	0	0
2.	0·01003	0·0008741	0·00361	0·00388	0·0037	0·0039
3.	0·02937	0·002557	0·03807	0·03811	0·0383	0·0380
4.	0·03736	0·003249	0·04491	—	0·0453	0·0452
5.	0·06259	0·005434	0·06063	0·06052	0·0613	0·0608
6.	0·08144	0·007059	0·06805	0·06810	0·0670	0·0686
7.	0·1065	0·009214	0·07774	—	0·0812	0·0779
8.	0·1907	0·01639	0·09738	0·09790	0·1005	0·0985
9.	0·6346	0·05276	—	—	0·1582	0·1509

E_1 = EMK-Werte in Aceton. E_3 = EMK-Werte in Acetonitril.
E_2 = EMK-Werte in Methanol. E_4 = EMK-Werte in Pyridin.

Fig. 3 gibt — unter Weglassung der beiden verdünntesten Amalgame — die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten $(f_{Na} = a_{Na}/x_{Na})$ vom Molenbruch des Natriums im Quecksilber wieder. Man erkennt, daß die Messungen in Wasser von Richards und Conant[2]) (die wir in gleicher Weise auswerteten) mit unseren Messungen in Methanol, Aceton und Pyridin gut übereinstimmen. Lediglich in Acetonitril treten Abweichungen auf. Hier zeigte sich bei den Messungen auch eine sichtbare Zersetzung des Amalgams. Nach Angaben von Keller[3]) und Bayer[4]) liefert Acetonitril bei Einwirkung von Natrium Cyanmethin neben Natriumcyanid und Methan.

---

[1]) Lewis und Randall, Thermodynamik. 1927. S. 224. [2]) Richards und Conant, J. Amer. chem. Soc. **41** (1922) 601. [3]) Keller, J. prakt. Chem. **31** (1885) 365. [4]) Bayer, Ber. dtsch. chem. Ges. **2** (1869) 319.

Durch die Untersuchung ist somit festgestellt, daß Amalgamelektroden in Methanol, Aceton und Pyridin einwandfrei arbeiten; jedoch soll man die Natriumkonzentration größer als 0·02% halten.

Diese Tatsache ist bereits von WOLFENDEN[1]) für Methanol als Lösungsmittel festgestellt worden, der eine Konzentration von 0·04% als die günstigste bezeichnet und festgestellt hat, daß Amalgame in der Verdünnung von 0·003% keine beständige EMK liefern.

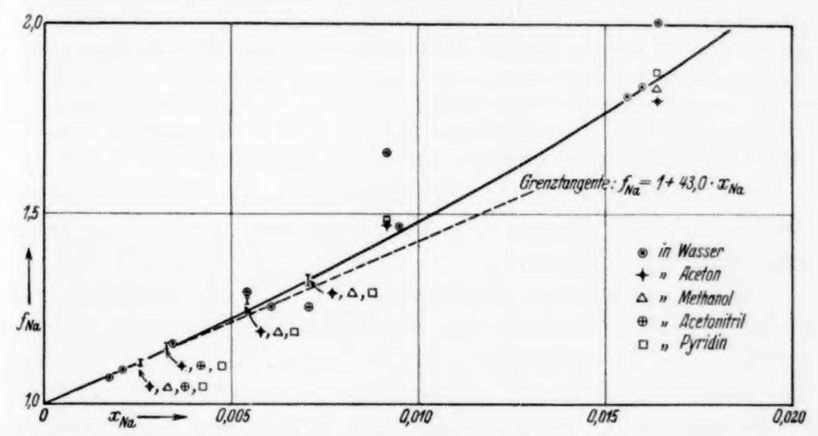


Fig. 3. Aktivitätskoeffizienten von Natriumamalgamen in Abhängigkeit vom Molenbruch, bestimmt aus EMK-Messungen an Ketten mit verschiedenen Lösungsmitteln.

6. Ketten aus Elektroden zweiter Art.

Die Konstanz und Reproduzierbarkeit derartiger Elektroden unterwirft man einer besonders scharfen Prüfung, indem man zwei Halbelemente etwa nach folgendem Schema zusammensetzt:

$$Ag \mid AgCl \mid Cl^- \text{-Lösung} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Die EMK dieses Elementes ist bestimmt durch die Reaktionsgleichung:

$$2\,Hg + 2\,AgCl \rightarrow 2\,Ag + Hg_2Cl_2$$

und somit unabhängig von Art und Konzentration der Lösung. Sie kann aus der Differenz der Bildungsarbeiten von $AgCl$ und Hg_2Cl_2 berechnet werden. Da die Werte der Bildungsarbeiten in LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen und in den International Critical Tables für 25° C angegeben sind, wurden alle Untersuchungen bei dieser Temperatur ausgeführt. Es wurden Ketten untersucht mit den Metallen

---

[1]) WOLFENDEN, WRIGHT, ROSS KANE und BUCKLEY, loc. cit.

Ag, *Cd*, *Hg*, *Tl*, *Pb* (bzw. deren zweiphasigen Amalgamen) und den entsprechenden Chloriden, Jodiden und Rhodaniden. Als Lösungssalze dienten die Alkalihalogenide.

Über die Reindarstellung des Quecksilbers wurde bereits in Abschnitt 4 berichtet.

Metallisches Blei wurde nach einer Methode von KRAHMER[1]) am Platindraht elektrolytisch niedergeschlagen. Als Elektrolyt diente eine Bleisilicofluoridlösung.

Da metallisches Thallium leicht oxydiert, wurde Thalliumamalgam für die Untersuchung verwendet. Im gleichen Lösungsmittel, in dem die Versuche ausgeführt wurden, erfolgte auch die Herstellung des Amalgams. Ein kleines Glasnäpfchen, in das ein Platindraht tauchte, diente als Elektrode. Durch die Lösung wurde dauernd ein reiner Stickstoffstrom gedrückt, um die Oxydation des Amalgams zu verhindern. Nach RICHARDS und DANIELS[2]) weist gesättigtes Amalgam ein um 2·5 Millivolt niedrigeres Potential auf als reines Thallium.

Bei der Herstellung der Silberelektroden wurden die Vorschriften von ISAACS und PARTINGTON[3]), MACINNES und PARKER[4]), MACINNES und BEATTIE[5]) beachtet.

Nach anfänglichen Mißerfolgen bei der Untersuchung verschiedener Zusammenstellungen von Halbelementen wurden zunächst systematische Lösungsversuche vorgenommen. Sie wurden nach den Methoden der qualitativen Analyse ausgeführt und hatten nur orientierenden Charakter. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2 zeigt, daß die Löslichkeiten der Schwermetallsalze in Gegenwart eines Alkalisalzes meist so beträchtlich sind, daß viele der in Wasser brauchbaren Elektroden zweiter Art in unseren Lösungsmitteln (außer Methanol) von vornherein ausscheiden. Leider gilt dies auch von den *Hg*-Mercurosalz-Elektroden wegen der Instabilität der *Hg*(1)-Salze. Auch bei den wenigen nach Tabelle 2 als aussichtsreich anzusehenden Kombinationen ergab sich meist keine beständige EMK, auch dann nicht, wenn die Halbelemente durch einen Asbeststopfen oder durch ein Glasfilter getrennt waren. Nach Tabelle 2 sollte man erwarten, daß mindestens die Zusammenstellung *Tl*-Amalg. | *TlCl* | *LiCl*-Lösung | *AgCl* | *Ag* ein konstantes Potential liefern würde. Wir fanden jedoch, daß die EMK innerhalb weniger Stunden vom theoretischen Potential (0·777 Volt)[6]) bis auf einen konstanten

[1]) KRAHMER, Z. Elektrochem. **26** (1920) 97. [2]) RICHARDS und DANIELS, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 1732. [3]) ISAACS und PARTINGTON, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 53. [4]) MACINNES und PARKER, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 1445. [5]) MACINNES und BEATTIE, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1118. [6]) Der Wert ist berechnet aus den Bildungsarbeiten von *TlCl* und *AgCl*. Siehe LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen, II. und III. Erg.-Bd.

Tabelle 2.

Löslichkeiten der Verbindungen	Aceton	Acetonitril	Pyridin	Methanol
1a) $AgCl$	I	I	II	I
1b) $AgCl + LiCl$	II	II	II	I
2a) $CdCl_2$	I	I	I	—
2b) $CdCl_2 + LiCl$	III	III	III	—
3a) $HgCl$	I	I	II⁺	I
3b) $HgCl_2$	III	II	—	II
3c) $HgCl + LiCl$	III⁺	II⁺	—	I
4a) $TlCl$	I	I	I	I
4b) $TlCl + LiCl$	I	I	I	I
5a) $PbCl_2$	I	I	III	II
5b) $PbCl_2 + LiCl$	III	II	—	—
6a) AgJ	I	II	II	I
6b) $AgJ + NaJ$	III	III	—	II
7a) HgJ	II	II	II	II
7b) $HgJ + NaJ$	III⁺	III⁺	—	—
8a) TlJ	I	I	I	I
8b) $TlJ + NaJ$	I	II	I	I
9a) PbJ_2	I	I	III	I
9b) $PbJ_2 + NaJ$	III	III	—	II
10a) $AgCNS$	I	I	III	I
10b) $AgCNS + KCNS$	II	II	—	II
11a) $TlCNS$	I	I	III	II
11b) $TlCNS + KCNS$	I	I	—	—
12a) $Pb(CNS)_2$	I	I	III	II
12b) $Pb(CNS)_2 + KCNS$	III	II	—	II

I = Löslichkeit unmerklich. II = Löslichkeit merklich. III = Löslichkeit beträchtlich. ⁺ = zersetzt sich unter Hg-Abscheidung.

Wert abfällt, der in Aceton bei 0·676 Volt, in Pyridin bei 0·545 Volt liegt. Lithiumchlorid und Tetraäthylammoniumchlorid als Elektrolyte ergaben gleiche Resultate. Alle anderen untersuchten Ketten erwiesen sich als noch ungünstiger.

Andere Verfasser haben ähnliche Erscheinungen beobachtet. Buckley und Hartley[1]), die solche Elemente, jedoch mit flüssiger Phasengrenze, in Methanol untersuchten, berichten, daß das Potential ihrer $Ag | AgJ$-Elektroden, elektrolytisch hergestellt, rasch fiel. Ähnliches gilt von ihrer $Ag | AgCNS$-Elektrode; eine Elektrode, bei deren Herstellung sie feines Silber und gefälltes Silberrhodanid benutzten, änderte ihr Potential um 32 mV. $Ag | AgCNS$-Elektroden, die elektro-

[1]) Buckley und Hartley, Philos. Mag. Ser. 7, 8 (1929) 320.

lytisch hergestellt wurden, seien weder konstant noch reproduzierbar gewesen.

R. Müller[1]), der verschiedene Halbelemente ($Zn \mid ZnCl_2$, $Zn \mid ZnBr_2$, $Cd \mid CdCl_2$, $Cd \mid CdJ_2$) in Pyridin untersuchte, mußte gleichfalls feststellen, daß sich die Potentiale um 40 bis 180 mV änderten.

MacFarlane und Hartley[2]) untersuchten Bezugselektroden in Methanol. Sie erhielten ebenfalls kein konstantes Potential bei ihrer $Ag \mid AgJ$-Elektrode.

Buckley und Hartley[3]) finden für ihr Element Tl-Amalg. $\mid TlCl \mid$ 0·01 norm. $NaCl \parallel$ 0·1 norm. $NaCl \mid HgCl \mid Hg$ eine EMK von 0·639 Volt. Hieraus läßt sich die EMK der Kette Tl-Amalg. $\mid TlCl \mid$ 0·1 norm. $NaCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$ berechnen. Sie wäre um etwa 0·059 · log (0·030/0·0062) = 0·040 Volt größer (entsprechend dem Aktivitätsverhältnis des Natriumchlorids in 0·1 und 0·01 norm. Lösung, siehe Abschn. 7), also etwa 0·68 Volt. Der theoretische Wert für die Kette $Tl \mid TlCl \parallel HgCl \mid Hg$ liegt jedoch bei 0·824 Volt. Also auch hier hat mindestens eine der beiden Elektroden versagt[4]).

Yoshida[5]) stellte fest, daß das Element Cd-Amalg. $\mid CdJ_2 \mid CdJ_2$-Lösung $\mid HgJ \mid Hg$ in Aceton und Alkoholen einen konstanten und theoretisch richtigen Wert der EMK liefert. Wir konnten die Angaben dieses Verfassers bestätigen, jedoch nur mit einem Quecksilber(1)-jodid, das nach den gleichen Vorschriften hergestellt worden war. Benutzten wir HgJ von Kahlbaum, so erhielten wir keine konstanten EMK-Werte. Auch mit NaJ als Lösungssalz versagte die Kette vollkommen, da sich das HgJ zersetzt.

Unsere Untersuchungen an Elektroden zweiter Art in Aceton, Acetonitril und Pyridin haben also im allgemeinen negative Ergebnisse gehabt, während in Methanol und Äthanol schon länger einige reproduzierbare Elektroden zweiter Art bekannt sind. Die vielfach beobachtete Inkonstanz der EMK-Werte und auffallende Löslichkeit der Schwermetallhalogenide in nichtwässerigen Salzlösungen dürfte mit deren Neigung zur Komplexbildung ursächlich verknüpft sein. Im Überschuß von Chlorionen kann aus einem Schwermetallhalogenid ($Me^ICl \rightleftarrows Me^+ + Cl^-$) das Ion $MeCl_x^{(x-1)-}$ entstehen und die Bildung

---

[1]) Müller, R., Mh. Chem. **43** (1922) 67. [2]) MacFarlane und Hartley, Philos. Mag. Ser. 7, **13** (1932) 425. [3]) Buckley und Hartley, Philos. Mag. Ser. 7, 8 (1929) 320. [4]) Buckley und Hartley selbst haben diese Abweichung anscheinend nicht bemerkt. [5]) Yoshida, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 17 (1928) 1279.

des Solvat-Ions $Me \cdot \text{Solv.}_x^+$ in den Hintergrund drängen. In allen untersuchten Fällen scheint die Affinität des Metallions zum Anion größer zu sein als die zum Solvens.

7. Natriumchlorid-Konzentrationsketten in Methanol.

WOLFENDEN[1]) und seine Mitarbeiter haben an ihrer Natriumamalgamelektrode in Methanol eine nicht unbeträchtliche Abhängigkeit des Potentials von der Ausflußgeschwindigkeit festgestellt. Sie haben trotzdem die Kette *Na*-Amalg. | *NaCl*-Lösung | *AgCl* | *Ag* gemessen, um die Aktivitäten des Elektrolyten zu berechnen.

Wir haben das gleiche Ziel verfolgt durch Messungen an Doppelzellen *Ag* | *AgCl* | *NaCl* (c_1) | *Na*-Amalg. | *NaCl* (c_2) | *AgCl* | *Ag*, mit Amalgamelektroden, die keine störenden Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit zeigten. Die Amalgamkonzentration betrug 0·0382%.

Die Konstanz und Reproduzierbarkeit jedes Paares *Ag* | *AgCl*-Elektroden wurde durch Beobachtung ihres Potentials in 0·01 norm. methylalkoholischer Natriumchloridlösung geprüft. Nur solche Elektroden, die für mehrere Stunden eine innerhalb 0·2 mV konstante Potentialdifferenz ergaben, wurden für die Messungen verwendet. Es wurde kontrolliert, daß die Potentialdifferenz durch die Messungen nicht geändert wurde.

Die Lösungen wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen bereitet, aus dem sie mit Stickstoff in das Elektrodengefäß gedrückt wurden.

Die Berechnung der Aktivitäten geschah in Anlehnung an ein von LEWIS und RANDALL angegebenes Verfahren folgendermaßen:

Ist E der EMK-Wert einer Doppelzelle vom Schema

Ag | *AgCl* | *NaCl* (c_0) | *Na*-Amalg. | *NaCl* (c) | *AgCl* | *Ag*,

in der die eine *NaCl*-Konzentration (c_0) konstant gehalten, die andere (c) variiert wird, so gilt

$$E = A \cdot \log (a/a_0) = A \cdot \log (cf/c_0 f_0) \quad (1)$$

oder

$$y = E - A \cdot \log c = A [\log f - \log (c_0 f_0)]. \quad (2)$$

Hier ist $A = 2 \cdot 2{\cdot}303 \cdot RT/F$. a bezeichnet die Aktivität, f den Aktivitätskoeffizienten, y ist eine aus den Meßwerten zu berechnende Funktion.

Für $c = 0$ wird $f = 1$, und die Funktion y nimmt den Wert an

$$y_{c=0} = -A \cdot \log (c_0 f_0). \quad (3)$$

---

[1]) WOLFENDEN, WRIGHT, ROSS KANE und BUCKLEY, loc. cit.

Für sehr kleine Werte von c gilt

$$\log f = -B \cdot \sqrt{c}, \tag{4}$$

wo B eine nach der Theorie von Debye und Hückel zu berechnende Konstante ist.

Tabelle 3.

Meßreihe	c_0 (Mole/Liter)	c (Mole/Liter)	E
a)	0·0006866	0·004059	0·0422
		0·006758	0·0538
		0·01508	0·0753
b)	0·001247	0·003439	0·0217
		0·009229	0·0430
		0·02130	0·0692
		0·03128	0·0813
c)	0·003710	0·01654	0·0428
		0·02461	0·0540
		0·03986	0·0696
		0·06520	0·0851

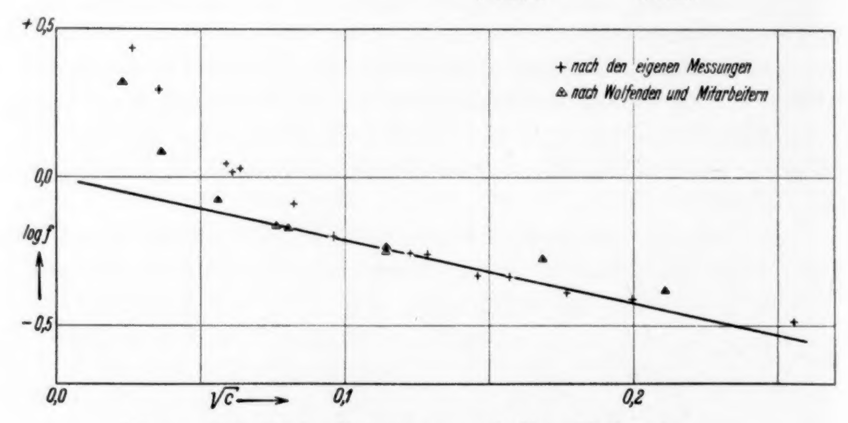


Fig. 4. Aktivitätskoeffizienten von $NaCl$ in Methanol.

Folglich ist in diesem Konzentrationsbereich, wenn man in Gleichung (2) für $\log f$ obigen Wert einsetzt,

$$y = -A\left[B\sqrt{c} + \log(c_0 f_0)\right]. \tag{5}$$

Trägt man y gegen $\sqrt{c}$ in ein Diagramm ein, so erhält man also im Debye-Hückelschen Grenzbereich eine Gerade mit dem durch die Theorie festgelegten Neigungswinkel $-A \cdot B$. Durch Extrapolation kann man den Wert von $y_{c=0}$ bestimmen. Für alle endlichen Konzentrationen werden sodann nach der Formel

$$(y - y_0)/A = \log f \tag{6}$$

die Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 vereinigt. Das Diagramm in Fig. 4 zeigt die $\log f$-Werte aufgetragen gegen $\sqrt{c}$, zusammen mit den von Wolfenden[1]) und Mitarbeitern bestimmten, sowie den nach der Theorie von Debye und Hückel berechneten Werten (ausgezogene Linie). Wie man sieht, fügen sich die an den verdünntesten Lösungen erhaltenen $\log f$-Werte nicht der Theorie und müssen durch einen Störungseffekt entstellt sein, worauf auch schon Wolfenden hinwies. Es ist bemerkenswert, daß dieser Effekt bei uns in ganz ähnlicher Weise auftritt wie bei den englischen Autoren, trotz anderer Materialien und verbesserter Amalgamelektrode. Irgendeinen Anhaltspunkt, welcher Art dieser Effekt ist, haben wir ebensowenig gefunden wie die genannten Forscher.

Durch die erwähnte Störung wird natürlich die Sicherheit der $\log f$-Bestimmung herabgesetzt; denn die Messungen selbst geben nur relative Werte, während die Zuordnung der $\log f$-Kurve zu bestimmten Ordinatenwerten auf der Extrapolation der y-Kurve beruht, also mit gewisser Willkür behaftet ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem van 't Hoff-Fonds und der I. G. Farbenindustrie sei auch an dieser Stelle für gewährte Unterstützung gedankt.

[1]) Wolfenden, Wright, Ross Kane und Buckley, loc. cit.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Die Dissoziationskonstanten und die Basentitration in Eisessig in Beziehung zum Wassergehalt des Lösungsmittels.

Von

S. Kilpi.

(Eingegangen am 22. 6. 36.)

Es werden Gleichungen abgeleitet zur Berechnung von Basen-(Säure-)Dissoziationskonstanten und vom Ionenprodukt des Lösungsmittels aus der Titrierkurve. Diese Werte ergeben sich aus den Potentialsprungwerten im Anfang der Titration und am Äquivalenzpunkt. Auch kann man sie berechnen aus den Werten des Potentials im Anfang der Titration, in halbneutralisierter Lösung und am Äquivalenzpunkt.

Die Dissoziationskonstante der *o*-Amidobenzoesäure sowie das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Essigsäure—Wasser-Gemischen werden bestimmt von Gemischen mit 20 Gewichtsproz. Wasser an bis zu solchen mit 0·8% Wasser.

Von Gemischen mit 20% Wasser an nehmen sowohl K_B als K_l schnell ab beim Vermindern des Wassergehaltes. Weil die Abnahme von K_l verhältnismäßig schneller ist als die von K_B, nimmt die Basentitrierbarkeit in derselben Richtung zu.

Bei der Anwendung von Acetanhydrid zum Entwässern des Eisessigs wirkt das Anhydrid, das längere Zeit in dem Gemisch unverändert verbleibt, beeinträchtigend auf die Titration der Amine ein, weil diese durch Acetanhydrid acetyliert werden. Die Amine sind in Lösungsmitteln, die Anhydrid enthalten, in der Weise zu titrieren, daß man dem Lösungsmittel eine gemessene Menge Überchlorsäure zusetzt und erst dann das zu titrierende Amin darin auflöst. Beim Überschuß von Überchlorsäure ist dann mit einer nicht acetylierbaren Base zurückzutitrieren. Ein mäßiger Überschuß an Acetanhydrid in der Überchlorsäure-Eisessiglösung scheint die Titration nicht zu beeinträchtigen.

Einleitung.

Hall, Conant, Werner[1]) u. a. haben gezeigt, daß man in Eisessiglösung sehr schwache Basen titrieren kann. Man kann aus der Titrierkurve sowohl die Dissoziationskonstante der Base als das Säure—Basen-Ionenprodukt des Lösungsmittels berechnen[2]). Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus der Titrierkurve ist besonders geeignet, wenn diese zur Deutung der Titrationsbeziehungen angewendet werden. Denn man bekommt hierbei die konzentrationsabhängigen, für die Berechnung der Gleichgewichtsbeziehungen direkt

---

[1]) Hall, N. F. und Conant, J. B., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 3047. Hall und Werner, T. H., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2367. Conant und Werner, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4436. Hall, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5115. [2]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7.

anwendbaren klassischen Dissoziationskonstanten gerade bei den Konzentrationen, die für die Analyse in Frage kommen.

Es war sowohl von theoretischer als in analytischer Hinsicht von praktischem Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Dissoziationskonstanten von dem Wassergehalt des Lösungsmittels abhängig sind. Im folgenden werden die von uns erhaltenen Resultate in bezug auf Gemische mit kleineren Wassergehalten vorangestellt, da diese Gemische für die Basentitration am wichtigsten sind.

Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus der Titrierkurve.

Beim Titrieren einer schwachen Base mit einer starken Säure lautet die auch zur Berechnung der Dissoziationskonstante geeignete[1]) van Slykesche Gleichung der Pufferkapazität in bezug auf eine starke Säure bzw. Base, wenn sie in der in einem beliebigen Lösungsmittel[2]) anwendbaren Form geschrieben wird:

$$P = 2{\cdot}3 \left\{ \frac{K_B K_l c}{[H^+](K_B + K_l/[H^+])^2} + [H^+] + K_l/[H^+] \right\}. \tag{1}$$

K_B ist die klassische Dissoziationskonstante der Base und K_l das Säure—Basen-Ionenprodukt des Lösungsmittels. c ist die stöchiometrische Konzentration der Base am bezüglichen Punkt.

Der Reziprozität[3]) der Säure—Basen-Funktion entsprechend kann die Gleichung auch in der Form:

$$P = 2{\cdot}3 \left\{ \frac{K_A [H^+] c}{(K_A + [H^+])^2} + [H^+] + K_l/[H^+] \right\} \tag{1'}$$

geschrieben werden, indem:

$$K_A = K_l/K_B. \tag{2}$$

Die Solvolysenkonstante K_l/K_B des Salzes tritt in dieser Form des Pufferkapazitäts-Ausdruckes als eine Säure-Dissoziationskonstante auf.

Der Ausdruck (1) hat ein Minimum und demnach der Potentialsprung ein Maximum sowohl im Anfang als am Ende der Titration, wenn[3]):

$$K_l/K_B < c/27 > K_B. \tag{3}$$

In dem Falle, daß die erste Ungleichung gut erfüllt ist, tritt an dem Äquivalenzpunkt ein scharfes Minimum der Pufferkapazitätskurve auf: Die Base ist titrierbar. Die zweite Ungleichung betrifft den Anfang der Titration. Wenn diese Ungleichung erfüllt ist, ist die

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 434. [2]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7. [3]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 223.

Verdrängungstitration der Base aus ihrem Salz mit einer starken Base möglich.

In der Basenlösung, also im Anfang der Titration gilt[1]):

$$\left.\begin{aligned} K_l/[H^+] &= \sqrt{K_l + K_B c/(1 + 1/\sigma)} \\ \sigma &= K_l/[H^+]K_B. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Bei mäßig schwachen Basen sind in den in der Titration vorkommenden Konzentrationen die Ungleichungen (3) gut erfüllt. Weil dann K_l neben $K_B c$ und $1/\sigma$ neben Eins vernachlässigt werden dürfen, kann die Gleichung (4) in der Form geschrieben werden:

$$K_l/[H^+] = \sqrt{K_B c}. \tag{5}$$

Weil in der Basenlösung $[H^+]$ neben $K_l/[H^+]$ zu vernachlässigen ist, ergibt sich durch Einsetzen von (5) in (1):

$$P = 4{\cdot}6\sqrt{K_B c}, \tag{6}$$

eine Gleichung, die nach vorigem bei mäßig schwachen Basen gilt. Bei stärkeren Basen sowie bei größeren K_l/K_B-Werten soll mit der exakteren Gleichung (4) gerechnet werden.

Am Äquivalenzpunkt ergibt sich $[H^+]$ aus der Gleichung[2]):

$$K_l/[H^+] = \sqrt{K_l \Big/ \left\{1 + \frac{c}{K_B} \cdot \frac{1}{(1+\sigma)}\right\}}. \tag{7}$$

Wenn die Ungleichungen (3) gut erfüllt sind, ist Eins neben dem zweiten Term im Nenner und σ neben Eins zu vernachlässigen. Die Gleichung (7) vereinfacht sich dann zu:

$$K_l/[H^+] = \sqrt{K_l K_B/c}. \tag{8}$$

Bei den schwächsten Basen soll, wenn K_l/K_B von der Größenordnung $c/27$ ist, σ neben Eins und bei starken Basen Eins neben dem zweiten Term im Nenner berücksichtigt werden.

Durch Einsetzen von (8) in (1) wird für die Pufferkapazität am Äquivalenzpunkt erhalten:

$$P = 4{\cdot}6\sqrt{K_l c/K_B}. \tag{9}$$

Weil P aus den bezüglichen Potentialsprungwerten zu berechnen ist, können mit Hilfe der Gleichungen (5) und (9) K_B und K_l/K_B sowie daraus K_l berechnet werden.

Für eine strenge Gültigkeit obiger Gleichungen ist vorauszusetzen, daß die starke Säure bzw. Base, mit der die Titration ausgeführt wird, in der Lösung als vollständig dissoziiert anzunehmen ist. Im

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 242. [2]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 241.

Falle der unvollständigen Dissoziation bekommt man nur Annäherungswerte[1]). Die für K_B und K_l/K_B sich dann ergebenden Werte sind zu hoch. Aber die Werte geben auch in diesem Fall die Titrationsbedingungen praktisch richtig an, wenn mit derselben Säure bzw. Base titriert wird, mit der K_B und K_l/K_B bestimmt worden sind.

Noch ist zu bemerken, daß für eine strenge Gültigkeit der Gleichungen vorauszusetzen ist, daß die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten, beim Zufügen von Säure bzw. Base, im Vergleich mit der gleichzeitigen Veränderung von p_H zu vernachlässigen ist. Dies ist um so besser der Fall, je größer die Veränderung von p_H am bezüglichen Punkt, demnach insbesondere an den Äquivalenzpunkten im Falle der Titrierbarkeit.

Die genannten Voraussetzungen lassen sich z. B. mit Hilfe des P-Wertes am Pufferkapazitätsmaximum prüfen. An diesem besteht im Falle guter Gültigkeit von (3) die Gleichung:

$$K_l/[H^+] = K_B. \tag{10}$$

Weil an diesem Punkt die Terme $[H^+]$ und $K_l/[H^+]$ neben dem ersten Term in (1) zu vernachlässigen sind, bekommt man für das Pufferkapazitätsmaximum:

$$P = 0{\cdot}575\, c. \tag{11}$$

Durch Vergleich dieses theoretisch zu berechnenden Wertes mit dem aus der Titrierkurve sich ergebenden läßt sich erproben, inwieweit die obigen Voraussetzungen der vollständigen Dissoziation und der Unveränderlichkeit der Aktivitätskoeffizienten erfüllt sind.

Außer aus den Potentialsprungwerten der Titrierkurve lassen sich die Dissoziationskonstanten auch berechnen aus den absoluten Potentialwerten während der Neutralisation. Gewöhnlich wird dazu das Potential in halbneutralisierter Lösung angewendet. Aus diesem kann man K_l/K_B mit der Gleichung (10) berechnen, wenn das Normalwasserstoffpotential in dem bezüglichen Lösungsmittel bekannt ist. Aber auch wenn dieses nicht bekannt ist, bekommt man sowohl K_B als K_l aus dem Potential in halbneutralisierter Lösung mit Zuhilfenahme der Potentialwerte im Anfang der Titration und am Äquivalenzpunkt.

Es sei in der Ableitung der Gleichungen angenommen, daß die Aktivitätskoeffizienten aller einwertigen Ionen in einer Lösung von

---

[1]) Um streng geltende Gleichungen zu bekommen, ist bei der Ableitung die Gleichung der Pufferkapazität in bezug auf schwache Säuren und Basen (Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 427; die Gleichungen (8) bzw. (8'''')) anzuwenden.

bestimmter Konzentration als gleich groß anzunehmen sind, wie dies bei kleineren Konzentrationen in der Wasserlösung der Fall ist. Wenn die zweite Ungleichung (3) gut erfüllt ist, in welchem Fall die einfachen Gleichungen (5) und (10) angewendet werden dürfen, ergibt sich dann aus diesen:

$$\sqrt{K_B^{(1/2e)}} = \sqrt{c_a}\,\frac{[aH^+]_a}{[aH^+]_{1/2e}}, \tag{12}$$

indem $K_B^{(1/2e)}$ die Konzentrationskonstante in halbneutralisierter Lösung und c_a die Konzentration der Base im Anfang der Titration bedeuten. $[aH^+]_a$ und $[aH^+]_{1/2e}$ sind die entsprechenden Wasserstoffionenaktivitäten, weshalb $[aH^+]_a/[aH^+]_{1/2e}$ aus den Potentialwerten im Anfang und in halbneutralisierter Lösung sich ohne weiteres ergibt.

Beim Bestehen der ersten Ungleichung (3) wird in gleicher Weise erhalten:

$$\sqrt{K_l^{(e)}/K_B^{(1/2e)}} = \sqrt{c_e}\,\frac{[aH^+]_{1/2e}}{[aH^+]_e}. \tag{13}$$

Wenn beide Ungleichungen (3) erfüllt sind, bekommt man sowohl $K_l^{(e)}$ als $K_B^{(1/2e)}$.

Die Dissoziationskonstanten.

Beim Bestimmen sowohl von K_l als K_B aus der Titrierkurve bekommt man diese um so exakter, je näher K_B und K_l/K_B bzw. die Pufferkapazitätswerte zu Beginn der Titration und am Äquivalenzpunkt einander liegen. Dies war der Fall in bezug auf *o*-Amidobenzoesäure, mit der die im folgenden angegebenen Werte des Ionenproduktes bestimmt worden sind. Diese Säure verhält sich den anderen Aminosäuren entsprechend in Eisessig wie eine Base.

Bei stärkeren Basen war die Konstanz der Werte schlechter. Dies ist durch eine größere Veränderung der Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration einer starken Base zu erklären. Schwächere Basen gaben eine bessere Konstanz.

Tabelle 1.

c_a	c_e	K_B	K_l/K_B	K_l
0·100	0·081	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$
0·050	0·050	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$
0·025	0·025	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$
0·0125	0·0110	$9{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$
			Mittel	$5{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$

In der Tabelle 1 sind die in 99·2 %igem Eisessig bestimmten Werte angegeben. Deren Konstanz ist gut. Wegen der Schwäche der Base

war die Elektrolytkonzentration zu Beginn der Titration klein. Es ist deshalb anzunehmen, daß der für K_B erhaltene Wert nahe gleich der Dissoziationskonstante in unendlicher Verdünnung ist.

Dagegen weichen die Elektrolytkonzentrationen am Äquivalenzpunkt in den verschiedenen ausgeführten Messungen ziemlich stark voneinander ab. Die trotzdem bei K_l/K_B auftretende Konstanz ist so zu deuten, daß sowohl K_l als K_B in den untersuchten Konzentrationen in derselben Weise von der Konzentration abhängig sind. Wenn dies bei den kleinsten Konzentrationen bis 0·01 mol. Lösungen der Fall ist, bekommt man aus den gemessenen K_B und K_l/K_B für K_l einen Wert, der nahe dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung liegt. Dieses ließ sich nicht direkt beweisen, weil die bei kleineren Konzentrationen zu erhaltenden Werte zu unsicher sind. Jedenfalls stellt der aus der Titrierkurve sich ergebende Wert K_l/K_B die Titrierbarkeit und die Titrationsgenauigkeit — vgl. die unten angeführte Gleichung (14) — bei den vorkommenden Konzentrationen praktisch richtig dar.

Tabelle 2.

Gew.-% Wasser	K_B	K_l/K_B	K_l
0·8	$9 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-11}$
2·4	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$
4·9	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$
10·0	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$
20·0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$

In Tabelle 2 sind die in verschiedenen Wasser—Essigsäure-Gemischen erhaltenen Werte angegeben. Außer bei 80%iger Essigsäure sind die Dissoziationskonstanten aus den Potentialsprungwerten berechnet worden. In diesem Gemisch war *o*-Amidobenzoesäure nicht titrierbar und die Ungleichungen (3) gelten nicht mehr, weshalb die Rechnung in diesem Falle nur rohe Annäherungswerte geben kann. Eine etwas bessere Annäherung ist bei Anwendung der Gleichungen (12) und (13) zu erwarten, mit denen deshalb die Konstanten in 80%iger Essigsäure berechnet wurden. Wir sind damit beschäftigt, K_l in diesem sowie in wasserhaltigeren Gemischen mit einer für diese besser passenden Methode zu bestimmen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, nehmen in den von uns bis jetzt untersuchten Gemischen sowohl K_B als K_l schnell mit dem Wassergehalt ab. Obgleich die Dissoziation der Base demnach mit Abnahme des Wassergehaltes zurückgeht, nimmt die Titrierbarkeit

zu, weil K_l schneller abnimmt als K_B und die Titriergenauigkeit um so größer ist, je kleiner K_l/K_B ist. Denn mit einer Genauigkeit $\pm \Delta p_H$ der Endpunktsbestimmung ist der mögliche Titrierfehler in Äquivalenten pro Liter Lösung[1]):

$$F_e = \pm 4{\cdot}6\ \Delta p_H \sqrt{c K_l / K_B}. \tag{14}$$

Aus Gründen, die im folgenden Kapitel behandelt werden, konnten wir bis jetzt keine sicheren Werte für K_l und K_B in absoluter Essigsäure bekommen. Nach unseren bisherigen vorläufigen Messungen zu schließen nehmen sowohl K_l als K_l/K_B mit Abnahme des Wassergehaltes fortwährend bis zur absoluten Essigsäure stark ab.

Auch die große Abhängigkeit der Konstanten von der Zusammensetzung des Lösungsmittels macht es schwierig, in den wasserärmsten Gemischen sichere Werte zu bekommen. Insbesondere ist die Bereitung einer Überchlorsäure von genauem Wassergehalt schwierig.

Wie aus den in der Tabelle 3 zusammengestellten Werten ersichtlich, ist die Pufferkapazität in halbneutralisierter Lösung ein wenig größer als theoretisch berechnet. Dieser Unterschied bewirkt, daß die für K_l erhaltenen Werte lieber etwa zu hoch als zu niedrig sind.

Tabelle 3.

Gew.-% Wasser	$c_{1/2e}$	$P_{(\text{beob.})}$	$P_{(\text{ber.})}$
0·8	0·088	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	$5{\cdot}04 \cdot 10^{-2}$
0·8	0·012	$8{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}90 \cdot 10^{-3}$
2·4	0·042	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$
2·4	0·0184	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-2}$
4·9	0·040	$2{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$
4·9	0·0095	$5{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$
10·0	0·082	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$
10·0	0·045	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$

Ob dieser Unterschied auf die unvollständige Dissoziation der Überchlorsäure oder auf die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten während der Titration zurückgeht, kann nicht mit Sicherheit beurteilt werden, weil die Dielektrizitätskonstante in den Wasser—Essigsäure-Gemischen nicht genau genug bekannt ist, um den Einfluß der Veränderung der Aktivitätskoeffizienten berechnen zu können. In den mehr Wasser enthaltenden Gemischen wird der Unterschied

[1]) Kilpi, Z. analyt. Ch. **104** (1936) 396.

wenigstens zum Teil dadurch verursacht, daß in ihnen K_B und K_i/K_B sich beim Zunehmen des Wassergehaltes dem Wert $c/27$ bei der Titrierbarkeitsgrenze nähern und (11) deshalb nicht mehr streng gilt. In 80%iger Essigsäure war *o*-Amidobenzoesäure in den untersuchten Konzentrationen nicht mehr titrierbar.

Über das Entwässern von Eisessig mit Essigsäureanhydrid.

Bei der Basentitration in Eisessig wird die wässerige Überchlorsäurelösung am leichtesten mit Acetanhydrid entwässert. Um die Konstanten in absoluter Essigsäure zu bestimmen, versuchten wir die Essigsäure in derselben Weise zu entwässern. Aber schon ein kleiner Zusatz von Essigsäureanhydrid machte die Titration von *o*-Amidobenzoesäure sowie der anderer Amine unmöglich. So gab Anilin, das sich in Eisessig wie eine starke, gut titrierbare Base verhält, nach einem kleinen zum vollständigen Entwässern unzulänglichen Zusatz von Anhydrid kein Maximum am Äquivalenzpunkt. In der Tabelle 19 ist eine Titration von *o*-Amidobenzoesäure angegeben, bei der zu Eisessig mit 0·8% Wasser eine Anhydridmenge zugesetzt worden war, die den Wassergehalt um 0·2% herabsetzen würde. Das Anfangspotential war verhältnismäßig nahe gleich dem des Lösungsmittels und das Maximum des Potentialsprunges blieb am Äquivalenzpunkt ganz aus.

Es war anzunehmen, daß dieses dadurch verursacht wird, daß die Base durch unverändertes Acetanhydrid acetyliert wird. Dies konnte bewiesen werden, indem zu demselben mit Anhydrid versetzten Eisessig, nach Sättigen mit Wasserstoff und Ablesen des Potentials, so viel Anilin zugesetzt wurde, daß die Lösung in bezug auf Anilin 0·02 mol. war: Das Potential stieg zunächst bis 343·6 mV, um darauf schnell zu sinken (vgl. Tabelle 20). Nach etwa 5 Minuten war das Potential auf einen konstanten Wert gesunken. Dieses Potential war, der kleinen Basen-Dissoziationskonstante des Acetanilids entsprechend, nahe gleich dem des Lösungsmittels. In Gemischen, zu denen mehr Acetanhydrid zugesetzt worden war, fand die Acetylierung momentan statt, und das Potential blieb von Anfang an nahe gleich dem des Lösungsmittels.

Daß die Acetylierung auch bei kleinem zum vollständigen Entwässern unzulänglichen Zusatz von Anhydrid stattfindet, beruht am wahrscheinlichsten darauf, daß das Anhydrid sehr langsam mit der kleinen Wassermenge des Lösungsmittels reagiert und sich in dem

Gemisch deshalb längere Zeit unverändert vorfindet. Auch in Wasser ist Acetanhydrid längere Zeit beständig[1]).

Der obigen Annahme entsprechen auch die von uns gemessenen spez. Gewichte der Gemische. Denn beim Zufügen von Acetanhydrid nimmt das spez. Gewicht, wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, langsamer ab als zu erwarten wäre, wenn das Anhydrid sich mit Wasser vollständig zu Essigsäure vereinigt hätte. Das kleinste spez. Gewicht ist größer als das der absoluten Essigsäure, deren $d_{20/4} = 1·0498$ ist. Auch tritt der kleinste Wert, von dem verhältnismäßig größeren spez. Gewicht des Acetanhydrids verursacht, ein wenig zu früh auf. Unsere Messung gab für das von uns angewendete Acetanhydrid $d_{20/4} = 1·0801$.

Tabelle 4.

Gewichtsproz. H_2O bei vollständiger Reaktion des Anhydrids	0·8	0·6	0·4	0·3	0·25	0·1	— 0·3 [2])
$d_{20/4}$	1·0518	1·0519	1·0517	1·0513	1·0515	1·0518	1·0526

Während Acetanhydrid die Titration der Amine demnach unmöglich machen kann, erwies sich, daß Basen, wie Lithiumacetat, die nicht acetyliert werden können, mit Überchlorsäure in Eisessig auch bei Gegenwart von überschüssigem Anhydrid titrierbar sind.

Obgleich der Anhydridgehalt des Lösungsmittels die Titration der Amine in Eisessig beeinträchtigt, wirkt wenigstens ein kleiner Überschuß an Anhydrid in der Überchlorsäurelösung nicht störend auf die Titration ein. So ist die Titration der Amine bei Gegenwart von Anhydrid im Lösungsmittel in der Weise ausführbar, daß man dem Lösungsmittel eine gemessene Menge Überchlorsäure zusetzt und erst dann das zu titrierende Amin darin auflöst. Die Titration gelingt auch, wenn die Lösung Amin in Vergleich mit Überchlorsäure einen Überschuß enthält. In dem Falle, daß die Überchlorsäure sich im Überschuß vorfindet, soll mit einer nicht acetylierbaren Base zurücktitriert werden, um die Menge des Amins maßanalytisch zu bestimmen.

In Tabelle 21 ist die Titration von Anilin angeführt, bei der zu dem 0·8% Wasser enthaltenden Eisessig Anhydrid in einer Menge zugesetzt worden war, die bei vollendeter Reaktion den Wasser-

[1]) Lumière und Barbier, Bull. Soc. chim. France [3] **33** (1905) 783; [3] **35** (1906) 625. [2]) Acetanhydrid in einem Überschuß, der dem Gehalt von 0·3 % Wasser entspricht.

gehalt um 0·5% (um 0·2% in den Versuchen der S. 123) herabsetzen würde. Die Lösung wurde zunächst 0·01 mol. in bezug auf Überchlorsäure gemacht und dann so viel Anilin zugefügt, daß sie 0·02 mol. in bezug auf Anilin war. Das Potential stieg von 50 mV der überchlorsauren Lösung bis 341·0 mV an und blieb von da an konstant. Der Überschuß von Anilin ließ sich gut titrieren. In demselben Lösungsmittel konnte, wie aus der Tabelle 22 ersichtlich, *o*-Amidobenzoesäure mit Überchlorsäure titriert werden, wenn dem Lösungsmittel vor dem Zusatz von *o*-Amidobenzoesäure Überchlorsäure zugefügt worden war.

Die Messungen.

Zur Bereitung der Gemische wurde Eisessig (99- bis 100% ig) von Kahlbaum verwendet. Entsprechend dem spez. Gewicht $d_{20/4} = 1{\cdot}0518$ ist der Eisessig in den Rechnungen als 99·2% ig (Gew.) angenommen worden.

Weil Überchlorsäure in Eisessig vollständiger dissoziiert ist als die anderen starken Säuren, wurden die Titrationen mit derselben ausgeführt. Die Überchlorsäure-Eisessiglösungen wurden aus 70% iger Überchlorsäure (spez. Gewicht 1·67) bereitet. Der Wassergehalt derselben wurde durch Titration gewogener Überchlorsäuremengen bestimmt und das Wasser mit einer berechneten Menge von Essigsäureanhydrid gebunden. Die Überchlorsäure-Eisessiglösung stand vor ihrer Verwendung 3 bis 5 Monate, weshalb anzunehmen ist, daß das Anhydrid vollständig reagiert hatte. Die Lösungen mit einem Wassergehalt von 2·4% an nach höheren Wasserkonzentrationen wurden ohne Anwendung von Acetanhydrid bereitet.

Die *o*-Amidobenzoesäure war von Fraenkel & Landau, Berlin, und hatte den Schmp. 144 bis 144·5° C.

Als Titrationsgefäß diente das früher beschriebene[1]). Nur wurde eine Platinblattelektrode statt der Platindrahtelektrode angewendet. Die Platinierung wurde nach jeder Titration erneuert.

Das Brückenröhrchen war mit $^1/_{10}$ norm. *KCl* in Agar—Agar—Wasser gefüllt. Um die Diffusion von Wasser in die Eisessiglösung zu hindern, war das in die Eisessiglösung eintauchende Ende des Röhrchens zu einer Spitze ausgezogen. Das Röhrchen wurde erst eingesetzt, nachdem die Flüssigkeit mit Wasserstoff gesättigt war, was etwa 30 bis 50 Minuten beanspruchte. Das Potential blieb dann innerhalb 0·1 mV konstant und war gut reproduzierbar.

Mit 2·073 als p_{aH} der VEIBELschen Lösung[2]) ergab sich für das Potential der als Bezugselektrode verwendeten Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode (in Wasser) mit der Wasserstoffionenaktivität Eins der Wert 0·3378 Volt und blieb während der Messungen konstant. Als Normalelement diente ein geeichtes WESTON-Normalelement.

Das Potentiometer vom „Slidewire-Type" (Cambridge Instrument Co. Ltd.) ließ eine direkte Ablesegenauigkeit von 0·2 mV zu.

---

[1]) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 443. [2]) KOLTHOFF und BOSCH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 435.

Beim Bestimmen des Potentialsprunges wurde bei kleiner Pufferkapazität die Titrierflüssigkeit tropfenweise zugefügt, wobei die Tropfengröße durch Messen des Gesamtvolumens mehrerer Tropfen unter den Titrationsverhältnissen bestimmt wurde. Die angewendeten Büretten waren geeicht.

Die Tabellen geben die Messungen mit *o*-Amidobenzoesäure an, außer den Tabellen 20 und 21, in denen die Messungen mit Anilin wiedergegeben sind.

In den Tabellen bezeichnet c_a die Anfangskonzentration in Molen pro Liter Lösung und v_a das Anfangsvolumen. c_e ist die Konzentration und v_e das Volumen am Äquivalenzpunkt. t gibt die Tropfenzahl der Titrierflüssigkeit und a die Menge derselben in Kubikzentimeter an. Mit dem Index $^1/_2 e$ sind die Werte in halbneutralisierter Lösung bezeichnet worden. In den Tabellen sind auch die aus der Titrierkurve berechneten Werte der Dissoziationskonstanten und die Pufferkapazitätswerte in halbneutralisierter Lösung angegeben. E gibt das Potential in bezug auf die Bezugselektrode in Millivolt an.

Die Titrationen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, die in jeder Tabelle angegeben ist.

Gemisch mit 0·8% Wasser.

Tabelle 5.

$c_a = 0·1$. $c_e = 0·081$. $v_a = 20$ cm³. $v_e = 24·8$ cm³.
Titriert mit n-norm. $HClO_4$. $T = 18°$ C.

n	t	a	E	ΔE
$^1/_{10}$	0	0·00	356·0	
$^1/_{10}$		0·21	341·8	14·2
$^1/_{10}$		0·42	332·0	9·8
$^1/_{10}$		0·84	319·0	
$^1/_2$		+1·70	262·4	
$^1/_2$		1·90	257·8	4·6
$^1/_2$		2·10	253·7	4·1
$^1/_2$		2·30	248·6	5·1
$^1/_2$		3·70	156·6	
$^1/_{10}$	24	+0·21	144·8	11·8
$^1/_{10}$	48	0·42	130·5	14·3
$^1/_{10}$	72	0·63	118·8	11·7
$^1/_{10}$	96	0·84	110·0	8·8

$K_B = 8·6 \cdot 10^{-6}$. $K_l/K_B = 6·85 \cdot 10^{-6}$.
$P_{^1/_2 e} = 6·2 \cdot 10^{-2}$ (ber. $5·04 \cdot 10^{-2}$).

Tabelle 6.

$c_a = 0·05$. $v_a = 20$ cm³.
Titriert mit $^1/_{10}$ norm. $HClO_4$. $T = 18°$ C.

a	E	ΔE
0	349·7	
0·105	339·6	10·1
0·210	331·8	7·8
0·315	324·9	6·9
0·420	318·9	6·0
0·525	313·6	5·3

$K_B = 8·5 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 7.

$c_e = 0·05$. $v_e = 25$ cm³.
Titriert mit $^1/_{10}$ norm. $HClO_4$. $T = 18°$ C.

a	E	ΔE
12·3	185·5	
12·5	178·2	7·3
12·7	168·2	10·0
12·9	154·9	13·3
13·1	137·2	17·7
13·3	121·9	15·3
13·5	110·0	11·9
13·7	101·3	8·7

ΔE_{max} (graph.) = 18 mV.
$K_l/K_B = 6·4 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 8.

$c_a = 0·025$. $v_a = 20$ cm³.
Titriert mit $^1/_{10}$ norm. $HClO_4$. $T = 18°$ C.

a	E	ΔE
0	343·5	13·7
0·105	329·8	10·4
0·210	319·4	9·5
0·315	309·9	8·2
0·420	301·7	

$K_B = 9·2 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 9.

$c_e = 0·025$. $v_e = 25·0$ cm³.
Titriert mit $^1/_{10}$ norm. $HClO_4$. $T = 17°$ C.

a	E	ΔE
6·135	178·5	7·3
6·240	171·2	9·0
6·345	162·2	10·9
6·450	151·3	13·4
6·555	137·9	10·7
6·660	127·2	9·0
6·765	118·2	7·0
6·870	111·2	

$K_l/K_B = 6·1 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 10.

$c_a = 0·0125$. $c_e = 0·0113$.
$v_a = 20$ cm³. $v_e = 22·8$.
Titriert mit $^1/_{10}$ norm. $HClO_4$. $T = 18°$ C.

t	a	E	ΔE
0	0	341·0	9·5
6	0·0525	331·5	8·0
12	0·105	323·5	7·3
18	0·1575	316·2	
	0·5	280·3	24·7
	1·0	255·6	16·0
	1·5	239·6	18·8
	2·0	220·8	
	2·4	196·1	2 · 4·0
12	2·505	188·2	2 · 5·8
24		176·5	2 · 7·6
36	2·715	161·2	9·8
42		151·4	10·7
48	2·820	140·7	7·8
54		132·9	7·2
60	2·925	125·7	

$K_B = 9·6 \cdot 10^{-6}$. $K_l/K_B = 6·5 \cdot 10^{-6}$.
$P_{1/2e} = 8·44 \cdot 10^{-3}$ (ber. $6·71 \cdot 10^{-3}$).

Gemisch mit 2·4% Wasser.

Überchlorsäure 0·1042 norm.

Tabelle 11.

$c_a = 0·05$. $c_e = 0·0338$. $v_a = 25$ cm³.
$v_e = 37$ cm³. $T = 19°$ C.

a	E	ΔE
0·0	353·0	8·8
0·2	344·2	7·7
0·4	336·5	6·8
0·6	329·7	
4·0	282·6	7·6
5·0	275·0	7·6
6·0	267·4	7·6
7·0	259·8	
11·0	215·0	9·0
11·4	206·0	10·4
11·8	195·6	11·3
12·2	184·3	10·4
12·6	173·9	8·6
13·0	165·3	

$a_e = 12·0$ cm³.
$K_B = 2·83 \cdot 10^{-5}$. $K_l/K_B = 4·62 \cdot 10^{-5}$.
$P_{1/2e} = 2·55 \cdot 10^{-2}$ (ber. $2·40 \cdot 10^{-2}$).

Tabelle 12.

$c_a = 0·02$. $c_e = 0·017$. $v_a = 25$ cm³.
$v_e = 29·64$. $T = 19°$ C.

a	E	ΔE
0·0	347·8	13·5
0·2	334·3	12·3
0·4	322·0	11·1
0·6	310·9	
1·5	281·0	11·0
2·0	270·0	9·4
2·5	260·6	9·6
3·0	251·0	
4·0	226·0	7·3[1])
4·3	215·0	8·7
4·5	206·3	9·5
4·7	196·8	9·3
4·9	187·5	8·7
5·1	178·8	7·6
5·3	171·2	

$a_e = 4·64$ cm³.
$K_B = 3·00 \cdot 10^{-5}$. $K_l/K_B = 5·09 \cdot 10^{-5}$.
$P_{1/2e} = 1·18 \cdot 10^{-2}$ (ber. $1·06 \cdot 10^{-2}$).

---

[1]) Reduziert auf 0·2 cm³.

Gemisch mit 4·9 % Wasser.

Überchlorsäure 0·095 norm.

Tabelle 13.

$c_a = 0{\cdot}05$. $c_e = 0{\cdot}033$. $v_a = 25$ cm³. $v_e = 38$ cm³. $T = 18°$ C.

a	E	ΔE
0·0	355·4	9·9
0·5	345·5	8·2
1·0	337·3	7·1
1·5	330·2	5·3
2·0	324·9	
3·5	310·7	8·0
4·5	302·7	6·7
5·5	296·0	6·7
6·5	289·3	7·0
7·5	282·3	
11·5	249·5	5·5
12·0	244·0	6·2
12·5	237·8	7·4
13·0	230·4	7·4
13·5	223·0	7·0
14·0	216·0	6·3
14·5	209·7	5·2
15·0	204·5	

$K_B = 1{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$. $K_l/K_B = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$.
$P_{1/2e} = 2{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$ (ber. $2{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$).

Tabelle 14.

$c_e = 0{\cdot}05$. $v_e = 25{\cdot}25$ cm³. $T = 18{\cdot}5°$ C.

a	E	ΔE
11·0	257·8	5·3
11·5	252·5	6·5
12·0	246·0	7·4
12·5	238·6	7·9
13·0	230·7	9·0
13·5	221·7	8·4
14·0	213·3	7·3
14·5	206·0	6·2
15·0	199·8	

$K_l/K_B = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 15.

$c_a = 0{\cdot}01$. $c_e = 0{\cdot}009$. $v_a = 25$ cm³. $v_e = 27{\cdot}6$ cm³. $T = 19°$ C.

a	E	ΔE
0	344·0	10·6
0·25	333·4	10·9[1]
0·46	324·2	11·0[1]
0·75	312·6	11·0
1·00	301·6	10·6
1·25	291·0	9·2
1·50	281·8	9·2
1·75	272·6	9·0
2·00	263·6	10·3
2·25	253·3	10·3
2·50	243·0	10·4
2·75	232·6	9·0
3·00	223·6	7·2
3·25	216·4	6·2
3·50	210·2	

Nahe der Grenze der Titrierbarkeit. Näherungswerte:
$K_B = 1{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$. $K_l/K_B = 1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$.
$P_{1/2e} = 5{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$ (ber. $5{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$).

Gemisch mit 10 % Wasser.

Überchlorsäure 0·222 norm. Der Galvanometerausschlag war unsicher infolge von Schwankungen, die wahrscheinlich von den Adsorptionsverhältnissen an der Elektrode herrühren. Das Potential ist auf die Schwingungsmitte bezogen. Die Schwankungen in Millimeter der Lichtskala sind in den Tabellen als S bezeichnet.

Tabelle 16.

$c_a = 0{\cdot}1$. $c_e = 0{\cdot}069$. $v_a = 25$ cm³. $v_e = 36{\cdot}3$ cm³. $T = 18°$ C.

a	E	ΔE	S	a	E	ΔE	S
0·00	371·5	6·7	—	7·50	307·0	11·0	
0·50	364·8	5·8	—	10·00	285·8	4·8	± 5
1·00	359·0	5·2	—	10·50	281·0	5·5	
1·50	353·8		± 2	11·00	275·5	6·0	± 10
3·00	339·7	11·1	± 2	11·50	269·5	5·5	
4·50	328·6	10·6	± 2	12·00	264·0	5·0	
6·00	318·0	11·0	± 2	12·50	259·0		± 3

$K_B = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$. $K_l/K_B = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$. $P_{1/2e} = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$ (ber. $4{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$).

[1]) Reduziert auf 0·25 cm³.

Tabelle 17.

$c_a = 0·050$. $c_e = 0·041$. $v_a = 25\ cm^3$. $v_e = 30·75$. $T = 19·5°$ C.

a	*E*	*ΔE*	*S*	*a*	*E*	*ΔE*	*S*
0·00	362·0	10·0	—	4·5	292·0	7·2[1]	
0·5	352·0	8·8	—	5·0	283·8	8·2	±2
1·0	343·2	8·0	—	5·5	275·0	8·8	
1·5	335·2	7·3[1]	—	6·0	265·5	9·5	
2·5	320·6	7·1[1]	—	6·5	257·3	8·2	
3·5	306·4	7·2[1]	—	7·0	251·5	5·8	

$K_B = 6·2 \cdot 10^{-4}$. $K_l/K_B = 5·55 \cdot 10^{-4}$. $P_{1/2\,e} = 3·2 \cdot 10^{-2}$ (ber. $2·58 \cdot 10^{-2}$).

Gemisch mit 20% Wasser.

Überchlorsäure 0·1960 norm.

Tabelle 18.

$c_a = 0·050$. $c_e = 0·040$. $v_a = 25\ cm^3$. $v_e = 31·38\ cm^3$. $T = 19°$ C.

a	*E*	*ΔE*	*a*	*E*	*ΔE*
0·0	373·8	4·2	3·0	346·6	4·9
0·5	369·6	4·4	3·5	342·2	4·4
1·0	365·2	4·5	4·0	338·0	4·2
1·5	360·7	4·5	5·0	330·0	4·0[1]
2·0	356·2	4·7	6·0	322·0	4·0[1]
2·5	351·5	4·9	7·0	316·0	3·0[1]

$a_e = 6·38$ cm. Unterhalb der Grenze der Titrierbarkeit.
Näherungswerte aus $E_a - E_e = 54·1$ mV: $K_B = 5 \cdot 10^{-3}$. $K_l/K_B = 5 \cdot 10^{-3}$.

Eisessig mit Acetanhydridzusatz.

Der Eisessig war 0·8% ig in bezug auf Wasser.

Tabelle 19.

Die zugesetzte Anhydridmenge war so groß, daß sie bei vollständiger Reaktion den Wassergehalt um 0·2% herabsetzen würde. In diesem Gemisch: $c_a = 0·02$. $v_a = 25\ cm^3$. Titriert mit 0·094 norm. $HClO_4$. $T = 21°$ C.

t	*a*	*E*	*ΔE*
0		296·1	12·3
1	0·1/12	283·8	10·7
2		273·1	7·3
		265·8	
	0·5	101·8	
	1·0	91·4	
	1·5	86·4	
	2·5	82·4	
	3·5	80·9	
	4·5	80·0	
	5·5	79·8	

Kein Maximum am Äquivalenzpunkt.

Tabelle 20.

Dasselbe mit Anhydrid versetzte Gemisch wie in Tabelle 19. Nach Sättigen mit Wasserstoff ($E = 244·0$ mV) mit 2 Tropfen Anilin versetzt: 0·02 mol. in bezug auf Anilin. $v = 25\ cm^3$. $T = 20°$ C.

Zeit in Minuten	*E*	*ΔE*
1/2	343·6	23
1	320·6	20·6
1 1/2	300·0	15
2	285·0	10·6
2 1/2	274·4	2
3	272·4	
5	270·5	

[1]) Reduziert auf 0·5 cm³.

Tabelle 21.

Die zugesetzte Anhydridmenge wurde bei vollständiger Reaktion den Wassergehalt um 0·5% herabsetzen. Zu der 0·01 mol. $HClO_4$-Lösung ($E = 50·0$ mV) wurden 2 Tropfen Anilin zugefügt: $c_a = 0·02$. $c_e = 0·018$. $v_a = 25$. $v_e = 27·6$. Titriert mit 0·094 norm. Überchlorsäure. $T = 20°$ C.

t	a	E	ΔE
	0·0	341·0	
	2·5	242·2	
+6		218·9	
			6·9[1]
8		205·1	
			9·1[1]
10		187·0	
			11·2
11		175·8	
			8·9
12	2·6	166·9	
			6·9
13		160·0	

$K_l/K_B = 5·6 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 22.

Dasselbe mit Anhydrid versetzte Gemisch wie in Tabelle 21. Zu 25 cm³ 0·01 norm. $HClO_4$ ($E = 50·7$ mV) o-Amidobenzoesäure aufgelöst: $c_e = 0·016$. $v_e = 27$ cm³. Titriert mit 0·094 norm. $HClO_4$. $T = 19°$ C.

t	a	E	ΔE
	0	226·5	
			10·2
	0·5	216·3	
			12·6
	1·0	203·7	
	1·9	149·2	
			7·7
+6		141·5	
			9·6
12	2·0	131·9	
			8·6
18		123·3	
			7·7
24	2·1	115·6	

ΔE_{max} (graph.) 10 mV.
$K_l/K_B = 3 \cdot 10^{-6}$.
$P_{1/2e} = 1·06 \cdot 10^{-2}$ (ber. $1·12 \cdot 10^{-2}$).

Die Messungen sind von Herrn A. Meretoja (Laaksonen) ausgeführt worden.

Die Ausführung dieser Arbeit ist von der Kordelin-Stiftung mit einem Stipendium unterstützt worden, für welches ich hiermit meine achtungsvolle Dankbarkeit ausspreche.

[1]) Reduziert auf einem Tropfen.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Spezifizität der Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen.

Von

Lennart Smith

unter Mitwirkung von **Bror Olin.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Lund.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 36.)

1. Drei verschiedene Reaktionstypen wurden untersucht: Erstens acht einbasische und zwei zweibasische chlorsubstituierte Oxysäuren (hier „Chlorhydrinsäuren“ [1]) genannt) in bezug auf ihre Zersetzungsgeschwindigkeit mit Überschuß von Alkali (Reaktionsprodukt: eine Oxydoverbindung, eine Glycidsäure), zweitens eine dreibasische bromsubstituierte Säure in derselben Weise (Reaktionsprodukt: eine ungesättigte Säure) und drittens die Verseifung von zwei dreibasischen Estersäuren. Die Säureanionen und die Hydroxylionen wurden in äquivalenten Mengen und in Konzentrationen von 0·03 mol. bis etwa 0·004 mol. benutzt. Die wichtigsten Resultate sind in besonderen Tabellen zusammengefaßt (Tabelle 11 und 16) bei den Werten 0·15 bei einbasischen und 0·2 bei höherbasischen Säuren für die Größe $\sqrt{\mu}$.

2. Die Brönsted-Debye-Hückel-Gleichung für 25·0°

$$\log k/k_0 = z_A \cdot z_B \sqrt{\mu}$$

ist nicht erfüllt. Die Abweichungen von dieser Gleichung können vielleicht teilweise aus dem Umstande erklärt werden, daß die untersuchten Lösungen für eine strenge Gültigkeit der Gleichung zu konzentriert gewesen sind, aber in manchen Fällen müssen die Abweichungen aus individuellen Eigenschaften der Ionen erklärt werden. Konstitutive und stereochemische Abhängigkeiten der Ionenwirkung wurden konstatiert und diskutiert.

3. In einem Falle wurde gefunden, daß Natriumionen einen negativen Salzeffekt ausübten, während zweiwertige Ionen normal positiv wirkten.

4. Für fünf Säuren wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur untersucht.

5. Sieben Dissoziationskonstanten wurden bestimmt, einige, um eine angenommene Konstitution zu bestätigen.

Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung ist eine Zusammenfassung und Neubearbeitung teils meiner Dissertation [2]) (nur in schwedischer Sprache

[1]) Den Namen „Chlorhydrinsäure“ habe ich zum ersten Male in Z. physik. Chem. **81** (1912) benutzt als Bezeichnung für chlorsubstituierte Oxycarbonsäuren. Der Namen ist seiner Kürze wegen gut und kann nicht mißverstanden werden.

[2]) Diss., Lund 1914. Betreffs zweier Säuren findet man das meiste Zahlenmaterial in Z. physik. Chem. **81** (1912) 339.

veröffentlicht), teils einer in den Jahren 1927 bis 1929 von Br. Olin experimentell durchgeführten Arbeit und schließlich einiger in diesem Jahre ausgeführten kleineren Untersuchungen (siehe unten). Aus verschiedenen Gründen ist die Veröffentlichung der Arbeit bis jetzt hinausgeschoben worden[1]).

Während der seit 1929 verflossenen Zeit wurden auf meine Veranlassung Untersuchungen aufgenommen, die als eine Fortsetzung dieser Arbeit in bestimmter Richtung zu betrachten sind. Sie galten einer näheren Untersuchung der Verseifung von acylierten bzw. arylierten Oxysäuren, die von Cand. phil. K. E. Thomé bearbeitet wurde. Über dasselbe Thema veröffentlichten, als der experimentelle Teil von Thomés Arbeit schon abgeschlossen war, V. La Mer und J. Greenspan[2]) eine kinetische Untersuchung, welche hier deshalb von Interesse ist, weil die genannten Forscher sich ebenfalls, jedoch mit wenig Erfolg, mit Acetylcitronensäure beschäftigt haben. Hierüber weiter unten.

Die Entstehungsgeschichte dieser Abhandlung gibt eine Erklärung für einige Mängel derselben. Die kleinsten Konzentrationen (unter etwa 0·004 mol.) sind nicht genügend berücksichtigt, bei einigen Substanzen sind nur wenige Versuche angestellt worden. In der Tat bieten alkalimetrische Bestimmungen in solchen Verdünnungen wie den oben genannten nicht unerhebliche Schwierigkeiten, wenn sie nur einigermaßen genau sein sollen, ganz besonders wenn man mit Substanzen zu tun hat, die durch Überschuß von Alkali zersetzt werden. Da indessen die mit sehr verdünnten Lösungen erhaltenen kinetischen Daten aus theoretischem Gesichtspunkte von Belang sind, sind solche Versuche schon im Gange.

Einige Bemerkungen zur Methodik, Tabellen usw.

Die Messungen wurden bei 25·00 ± 0·01° C vorgenommen, wenn keine besonderen Angaben über Temperatur gemacht worden sind. Es sind keine Originalwerte angeführt, sondern nur Mittelwerte der Originaltabellen. Zu jeder solchen Tabelle wurden vier Versuche gemacht. Die Genauigkeit der Mittelwerte ist jedenfalls etwas wechselnd, weil abhängig von der absoluten Geschwindigkeit. Durchschnittlich ist ihre Abweichung vom Mittel 1 bis 2%. Alle Zeiten sind in Minuten gerechnet.

---

[1]) Eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeit ist in der chemischen Gesellschaft zu Lund vorgetragen worden. Siehe Svensk kem. T. **1935**, 205.

[2]) La Mer, V. und Greenspan, J., J. Amer. chem. Soc. **56** (1932) 1492.

Daß die Reaktionskoeffizienten im Laufe der Reaktion ein wenig abnehmen, ist ein bei kinetischen Untersuchungen gewöhnliches Phänomen, weil viele Fehler in eben dieser Richtung wirken. Wenn diese Abnahme in sämtlichen Versuchsreihen einer Säure vorkommt und größer ist als einige wenige Prozent, ist eine Bemerkung darüber hinzugefügt. — Die Reaktionsteilnehmer wurden in äquivalenten Mengen benutzt und ihre Konzentration zwischen einem Höchstwert von etwa 0·03 mol. bis zu 0·003 bis 0·004 mol., also ungefähr um eine Zehnerpotenz variiert. Die Umsetzungen wurden durchschnittlich verfolgt zwischen 20% und 70 bis 80% in einigermaßen gleichen Zeitabständen. Nur wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zu groß war (Konstante etwa = 10 oder mehr bei einer Konzentration von 0·03 mol.), mußte auf die Verfolgung der Anfangsstadien der Reaktion in der konzentrierteren Lösung verzichtet werden, weil wir Messungen während Zeiten kürzer als 1 Minute für unzuverlässig halten, jedenfalls mit der hier benutzten Versuchstechnik[1]). Hier mag nur angeführt werden: Die Reaktion wurde unterbrochen durch Zusatz von Überschuß von Salpetersäure, und der Überschuß zurücktitriert (bei den Chlorhydrinsäuren so schnell wie möglich wegen des Additionsvermögens des gebildeten Glycids). Als Indikator wurde hierbei Phenolphthalein benutzt, mit Ausnahme für α-Oxy-β-β-dichlorisobuttersäure, für welche (siehe auch unten) Phenolphthalein nicht brauchbar war.

Eine Reaktionsgeschwindigkeit in der Größe von etwa 300 bildet die obere Grenze und eine von 0·0004 die untere Grenze für hier gemessene Konstanten. Die letztgenannte Reaktion und eine andere ebenfalls sehr langsame wurde mit in paraffinierten Kolben aufbewahrten Lösungen gemessen.

In den Tabellen bedeuten: a die Konzentration des Säureanions in Mol/Liter, b die Konzentration der Base (Hydroxylion), M die Metallionenkonzentration und μ die ionale Konzentration, d. h. $^1/_2 \Sigma c_1 z_1^2$, k der bimolekulare Geschwindigkeitskoeffizient. Schließlich bedeutet s die Konzentration von zugesetztem Neutralsalz (Chlorid oder Nitrat der betreffenden Base).

Bei Studien über „Metallionenkatalyse“ wurde für die Wiedergabe des Zusammenhanges zwischen Konzentration und Geschwindigkeit meistens eine Exponentialformel benutzt[2]), also $k = k_0 \cdot M^d$,

[1]) Betreffs dieser siehe z. B. Z. physik. Chem. (Anm. 2, S. 131). [2]) Nach Holmberg, Br., siehe Z. physik. Chem. 79 (1912) 147.

wo d ein echter Bruch ist, dessen Größe mit der Ladung der Metallionen und der reagierenden Ionen wächst (von etwa 0·1 bis 0·4). Die Formel entspricht oft den Versuchsergebnissen bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen ziemlich gut; da sie indessen der theoretischen Begründung entbehrt, habe ich hier bei den graphischen Darstellungen die Größen $\log k$ und $\sqrt{\mu}$ benutzt. Um Raum zu sparen und sämtliche Kurven für eine Säure nebeneinander wiedergeben zu können, habe ich die Ordinaten so verschoben, daß die ersten Punkte der Kurven alle dieselbe Ordinate bekommen, und zwar die kleinste. Die so verminderten Ordinaten sind in die Tabellen aufgenommen ($\log k - V$), aus welchen die Größe von V leicht berechnet wird. In der graphischen Darstellung ist Natrium (-ion) mit ●, Barium mit ⊙, Strontium mit △ und Calcium mit ⊡ bezeichnet. Bei ein- und auch bei zweibasischen Säuren repräsentiert die Formel: $\log k - \log k_0 = \alpha \sqrt{\mu}$ zuweilen eine Gerade, meistens aber nicht.

In den Zusammenfassungstabellen findet man die Werte für den Winkelkoeffizienten α: für einbasische Säuren bei $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}15$, für höherbasische bei $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}2$, aus der Kurve ermittelt. In denselben Tabellen bedeuten f_1, f_2 und f_3 die Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten für Kalk, Strontian und Baryt einerseits und Natron andererseits bei soeben angegebenen μ-Werten.

I. Chlorhydrinsäuren.

Folgende Säuren wurden untersucht: α-Oxy-β-chlorpropionsäure[1]), α-Oxy-β-chlorbuttersäure, α-Oxy-β-chlorisobuttersäure, α-Oxy-β-β-dichlorisobuttersäure, α-Oxy-β-chlorphenylpropionsäure, α-Chlor-β-oxybuttersäure, α-Chlor-β-oxyphenylpropionsäure, Chloräpfelsäure I[1]), Chloräpfelsäure II.

Die Reaktion zwischen Hydroxylion und Chlorhydrinsäureanion verläuft nach der Gleichung:

$$R \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COO^- + OH^- = R \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH \quad CH} \cdot COO^- + Cl^- + H_2O.$$

Die Reaktion verläuft normal, d. h. die Verfolgung der Reaktion durch Messung der Abnahme der Hydroxylionenkonzentration liefert für die Konstanten zweiter Ordnung gute Konstanz und praktisch keinen Gang, oder jedenfalls nur einen Gang, der durch Versuchsfehler erklärt werden kann. Letzteres ist der Fall bei einigen

[1]) Teilweise in Z. physik. Chem., loc. cit.

sich sehr schnell abspielenden Reaktionen (z. B. der α-Oxy-β-chlorphenylpropionsäure) oder bei Beimischung einer isomeren Säure. Die bei einer solchen Säure erhaltenen Resultate sind daher nur als Vergleichsmaterial angeführt worden. Die Konzentrationsabhängigkeiten ihrer Konstanten sind also weniger genau bestimmt. Doch zeigen uns diese Säuren immerhin eine hinreichende Übereinstimmung mit den übrigen.

1. α-Oxy-β-chlorpropionsäure.

Darstellung und Reinigung sind früher beschrieben worden[1]).

Tabelle 1.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k + 1$	$\log k + 1 - V$
	[*Na*]				
0·06780	$= 2a$	0·368	0·559	0·747	
0·04111	$= 2a$	0·287	0·516	0·713	
0·01385	0·08226	0·287	0·511	0·708	
0·01385	$= 2a$	0·167	0·432	0·636	
0·007181	$= 2a$	0·120	0·407	0·610	
	[*Ba*]				
0·03559	$= a$	0·327	0·901	0·955	0·754
0·01317	0·06654	0·316	0·913	0·959	0·758
0·01504	$= a$	0·212	0·750	0·875	0·674
0·00806	$= a$	0·156	0·647	0·811	0·610
	[*Ca*]				
0·01980	$= a$	0·244	1·71	1·233	0·764
0·01138	$= a$	0·185	1·49	1·173	0·704
0·00533	$= a$	0·126	1·20	1·079	0·610

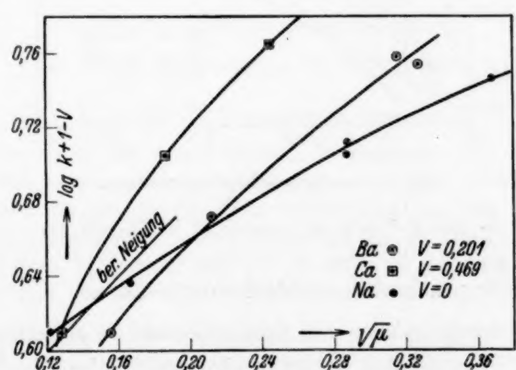


Fig. 1. α-Oxy-β-chlorpropionsäure.

a- und k-Werte für $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}15$ in Tabelle 11.

[1]) Z. physik. Chem., loc. cit. Die Kaliversuche sind hier nicht mitgenommen. Sie stimmen sehr gut mit den Natronversuchen überein.

2. α-Oxy-β-chlorbuttersäure.

Die Säure wurde aus β-Methylglycidsäure und Chlorwasserstoff dargestellt[1]. Die zu den Versuchen benutzte Säure war dreimal aus Benzol umkristallisiert worden. Wegen Mangel an Substanz konnte nur insgesamt sechs Serien gemacht werden.

Tabelle 2.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	$[Na]$				
0·03087	$=2a$	0·248	4·25	0·628	
0·00716	$=2a$	0·119	3·59	0·555	
	$[Ba]$				
0·03404	$=a$	0·320	7·50	0·875	0·719
0·00674	$=a$	0·142	5·14	0·711	0·555
	$[Ca]$				
0·01183	$=a$	0·188	12·1	1·083	0·698
0·00425	$=a$	0·113	8·71	0·940	0·555

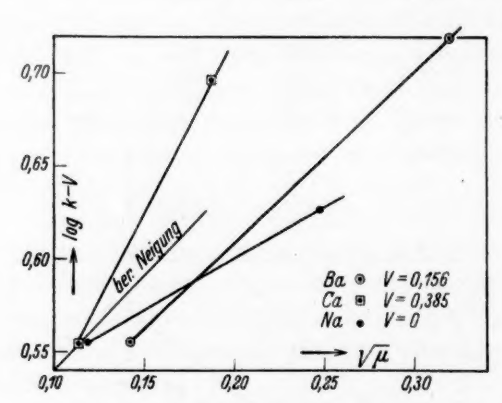


Fig. 2. α-Oxy-β-chlorbuttersäure.

a- und k-Werte für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}15$ in Tabelle 11.

3. α-Oxy-β-chlorisobuttersäure.

Darstellung durch Addition von Cyanwasserstoff an Monochloraceton nach einem modifizierten Verfahren (Eisessig und Kaliumcyanid)[2]. Das erhaltene Produkt wurde einige Male aus Benzol umkristallisiert.

---

[1]) Melikow, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 1270. Er gibt keine Einzelheiten an. Darüber siehe Diss. S. 65, daselbst auch Analyse. [2]) Diss. S. 67. Eine analoge Synthese ist in J. prakt. Chem. (2) 84 (1911) 731 von mir beschrieben.

Tabelle 3.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	[Na]				
0·03244	$=2a$	0·255	2·71	0·433	
0·01525	$=2a$	0·175	2·37	0·375	
0·007688	$=2a$	0·124	2·21	0·344	
	[Ba]				
0·02544	$=a$	0·276	4·70	0·672	0·499
0·01266	$=a$	0·195	3·86	0·587	0·414
0·00612	$=a$	0·135	3·29	0·517	0·344
	[Ca]				
0·01264	$=a$	0·195	14·0	1·146	0·604
0·006155	$=a$	0·136	10·75	1·031	0·489
0·002801	$=a$	0·092	7·70	0·886	0·344

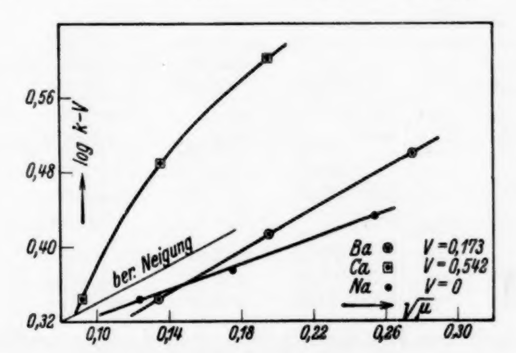


Fig. 3. α-Oxy-β-chlorisobuttersäure.

a- und k-Werte für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}15$ in Tabelle 11.

4. α-Oxy-β,β-dichlorisobuttersäure.

Die Säure wurde aus symmetrischem Dichloraceton und Cyanwasserstoff[1]) dargestellt. Zur besseren Reinigung derselben wurde das Produkt in Chloroform in der Wärme aufgelöst. In der Kälte kristallisierte ein Teil. Ein anderer Teil wurde aus der Mutterlauge mit Petroleumäther (Fr. 35° bis 45°) ausgefällt. Die Säure zeigte: Smp. 93° (früher gef. 91° bis 92°), Cl gef. 40·80%, ber. 41·00%; Äquivalentgewicht ber. 173·0, gef. 172·8 (Phenolphthalein), 173·2 (Methylrot).

Während also die Säure selbst mit genügender Genauigkeit sich mit den genannten Indikatoren titrieren läßt, zeigten die kinetischen Versuchslösungen beim Titrieren mit Phenolphthalein gleitenden Umschlag. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt wahrscheinlich darin, daß die durch die Einwirkung von Alkali gebildete Glycidsäure nach

[1]) Grimaux-Adam, Ann. Chim. Physique (5) **23** (1881) 361.

der Ansäuerung der alkalischen Lösung unter Abgabe von Kohlensäure zerfällt, die dann den gleitenden Umschlag gibt. Mit Methylrot ließ sich das Zurücktitrieren befriedigend bewerkstelligen.

Die Säure enthält zwei Chloratome. Zu den Versuchen wurde nur ein Äquivalent Chlor auf ein Mol Säure benutzt. Die Konstanz ist einwandfrei, woraus hervorgeht, daß das zweite Chloratom sehr langsam reagiert. Die Versuchstemperatur war 0·12°.

Tabelle 4.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k + 1$	$\log k + 1 - V$
	$[Na]$				
0·01494	$= 2a$	0·173	0·837	0·923	0·923
(0·008546	$= 2a$	0·131	0·777	0·890)	0·890
0·005599	$= 2a$	0·106	0·683	0·834	0·834
	$[Ba]$				
0·01503	$= a$	0·212	1·676	1·224	0·964
0·009741	$= a$	0·171	1·479	1·170	0·910
0·005466	$= a$	0·128	1·243	1·0945	0·834
	$[Sr]$				
0·01502	$= a$	0·212	2·051	1·312	0·966
0·008585	$= a$	0·160	1·726	1·237	0·891
0·005368	$= a$	0·127	1·479	1·180	0·834
	$[Ca]$				
0·01502	$= a$	0·212	5·51	1·741	1·0265
0·01000	$= a$	0·173	5·03	1·702	0·987
0·004697	$= a$	0·119	3·54	1·549	0·834

Die Versuche mit Natriumhydroxyd sind aus irgendeinem Grunde nicht zuverlässig. Vielleicht liegt ein unbemerkter Temperaturfehler vor.

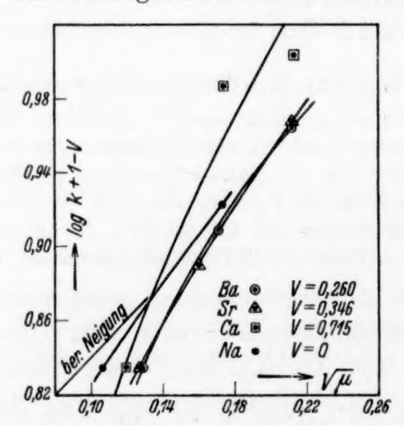


Fig. 4. α-Oxy-β, β-dichlorisobuttersäure.
a- und k-Werte für $\sqrt{\mu} = 0·15$ in Tabelle 11.

5. α-Oxy-β-chlorphenylpropionsäure.

Die Darstellung der Säure geschah nach ERLENMEYER jun.[1]) aus phenylglycidsaurem Natron und Chlorwasserstoff, aber in verbesserter Weise[2]). Das Produkt wurde einige Male aus Chloroform umkristallisiert (Smp. 144° bis 145°; nach ERLENMEYER 141° bis 142°).

Die kinetischen Versuche sind bei 0·2° ausgeführt, Titrierungen usw. auch in Eiswasser. Die übliche Methode, die Reaktion durch Einwerfen eines Schiffchens mit Säure in die Alkalilösung in Gang zu setzen, war hier nicht verwendbar. Statt dessen wurden Lösungen der Säure in 40%igem kaltem Alkohol in die alkalische Lösung einpipettiert[3]). Die Konstanten nehmen im Laufe der Reaktion ab (etwa um 10%), was Initialfehlern zuzuschreiben ist.

Tabelle 5.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k
	$[Na]$		
0·00783	$=2a$	0·125	135
0·00452	$=2a$	0·095	129
0·00351	$=2a$	0·084	126
	$[Ba]$		
0·00792	$=a$	0·154	203
0·00353	$=a$	0·103	170
	$[Ca]$		
0·00687	$=a$	0·144	316
0·00319	$=a$	0·098	233

Eine Kurvendarstellung habe ich als überflüssig angesehen: a und k für $\sqrt{\mu}=0·15$ wurden aus den Versuchsdaten interpoliert oder geradlinig extrapoliert (siehe Tabelle 11).

Die Versuche sind jedoch so unsicher, daß sie nur den Schluß gestatten, daß diese Säure von den übrigen α-Oxysäuren nicht abweicht.

6. α-Chlor-β-oxybuttersäure.

Die Säure wurde dargestellt durch Addition von unterchloriger Säure an gew. Crotonsäure[4]).

Nach Extraktion der Säure mit Äther verfuhr ich in folgender, wie ich glaube, verbesserter Weise. Nach Verdunsten des Äthers wurde das kristallisierte Rohprodukt mit seiner 6- bis 7-fachen Menge Chloroform gemischt, dann mit Äther zu vollständiger Lösung versetzt. Die Lösung wurde schließlich mit Petroleumäther gefällt. Mit nicht getrocknetem Chloroform und gew. Äther wurde dann

---

[1]) ERLENMEYER jun., Liebigs Ann. Chem. **271** (1892) 151. [2]) Diss. S. 71.
[3]) Die resultierenden Lösungen enthalten nur 2 bis 4% Alkohol. [4]) MELIKOW, P., Liebigs Ann. Chem. **234** (1886) 197.

eine hygroskopische Säure (Nadeln in Rosetten, Smp. 60° bis 61°; Melikow 61° bis 62°) erhalten. Wenn 7 g dieser Nadeln wieder gelöst und gefällt wurden (jedoch mit getrockneten Lösungsmitteln), kristallisierten breite luftbeständige Tafeln vom Smp. 86° C. Die Säure ist somit dimorph[1]). Zu den Versuchen wurde die höher schmelzende Form verwendet, einige Male wie oben behandelt.

Die Konstanten nehmen im Laufe der Reaktion um 5 bis 10% ab. Die Geschwindigkeit ist ja auch ziemlich hoch. Es ist doch denkbar, daß eine Spur der isomeren Säure (Säure 2 oben) beigemischt ist.

Tabelle 6.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	$[Na]$				
0·02463	$= 2a$	0·222	19·4	1·288	
0·00780	$= 2a$	0·125	17·0	1·230	
	$[Ba]$				
0·02552	$= a$	0·277	27·9	1·446	1·350
0·01298	$= a$	0·197	24·8	1·395	1·299
0·006264	$= a$	0·137	21·2	1·326	1·230
	$[Ca]$				
0·006343	$= a$	0·138	22·5	1·352	1·262
0·003312	$= a$	0·100	20·9	1·320	1·230

Die Barytversuche sind geradlinig ausgewertet worden. Für $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}15$ erhält man:

$$\alpha_{Na} = 0{\cdot}6, \quad \alpha_{Ba} = 0{\cdot}9, \quad \alpha_{Ca} = 0{\cdot}5$$
$$k_{Na} = 17{\cdot}6, \quad k_{Ba} = 21{\cdot}9, \quad k_{Ca} = 22{\cdot}0.$$

Auffallend ist, daß k_{Ba} und k_{Ca} gleich sind und daß $\alpha_{Ca} < \alpha_{Ba}$.

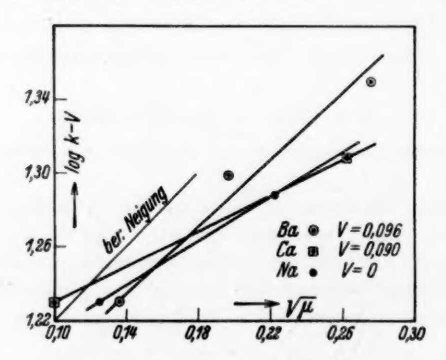


Fig. 5. α-Chlor-β-oxybuttersäure.

[1]) Diss. S. 74.

7. α-Chlor-β-oxyphenylpropionsäure.

Geschwindigkeitsbestimmungen mit dieser Säure bei 25·0° sind in Z. physik. Chem. (Anm. 2, S. 131) veröffentlicht. Doch sind diese Versuche wegen der sehr großen Geschwindigkeit ein wenig unzuverlässig. Neue Versuche wurden daher bei 0·12° angestellt (von Magister K. F. LANDÉN).

Die Säure war zweimal aus Wasser von 50° umkristallisiert worden. Wasserfrei zeigte sie: Smp. 92·9°; 0·2139 g verbr. 10·08 cm³ 0·1060 norm. $NaOH$; 0·1953 g nach Zersetzung 9·50 cm³ 0·1015 norm. $AgNO_3$. Äquivalentgewicht gef. 200·2; ber. 200·5. Cl gef. 17·51; ber. 17·68%.

Tabelle 7.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	$[Na]$				
0·01335	$=2a$	0·1634	8·27	0·917	
0·007714	$=2a$	0·1242	7·43	0·871	
0·004281	$=2a$	0·0925	6·86	0·836	
0·002900	$=2a$	0·0762	6·56	0·817	
0·001608	$=2a$	0·0567	6·17	0·790	
	$[Ba]$				
0·01335	$=a$	0·2001	10·6	1·025	1·006
0·007714	$=a$	0·1521	9·58	0·981	0·962
0·004281	$=a$	0·1133	8·45	0·927	0·908
0·002900	$=a$	0·0933	7·70	0·886	0·867
0·001608	$=a$	0·0695	6·45	0·810	0·790
	$[Ca]$				
0·01335	$=a$	0·2001	10·2	1·009	0·958
0·007714	$=a$	0·1521	9·33	0·970	0·919
0·004281	$=a$	0·1133	8·84	0·946	0·896
0·002900	$=a$	0·0933	8·44	0·926	0·876
0·001608	$=a$	0·0695	6·93	0·841	0·790

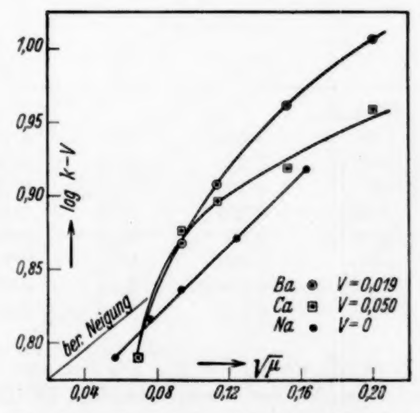


Fig. 6. α-Chlor-β-oxyphenylpropionsäure.

Für $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}15$ erhält man:

$$\alpha_{Na} = 1{\cdot}1, \quad \alpha_{Ba} = 1{\cdot}1, \quad \alpha_{Ca} = 0{\cdot}7$$
$$k_{Na} = 8{\cdot}0, \quad k_{Ba} = 9{\cdot}5, \quad k_{Ca} = 9{\cdot}4.$$

Wie bei der vorigen Säure sind k_{Ba} und k_{Ca} etwa gleich, die Winkelkoeffizienten verschieden und hier auch $\alpha_{Ca} < \alpha_{Ba}$, während bei allen übrigen einbasischen Chlorhydrinsäuren stets $\alpha_{Ca} > \alpha_{Ba}$. Bei kleineren Konzentrationen werden die Koeffizienten gleich groß. Die letztgenannten Messungen sind wegen der großen Verdünnung vielleicht nicht sicher, bieten aber ein besonderes Interesse.

8. Chloräpfelsäure I.

Die benutzte Säure war für die Versuche mit Natron, die meisten Baryt- und die Hälfte der Kalkversuche aus Fumarsäure und Hypochlorit dargestellt[1]), die übrigen Versuche wurden ausgeführt mit aus „Transglycidsäure“ und Chlorwasserstoff dargestellter Substanz[2]). Diese Versuche sind mit * bezeichnet. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beiden Versuchsreihen und die Gangfreiheit der Konstanten ist ein gutes Zeugnis für die Einheitlichkeit der Präparate.

Analyse der Säure aus Transglycidsäure: 0·1008 g Substanz verbraucht 11·81 cm³ 0·1012 norm. $NaOH$ und 0·1744 g nach Zersetzung mit Lauge 10·16 cm³ 0·1011 norm. $AgNO_3$. $C_4H_5O_5Cl$ (168·50). Äquivalentgewicht ber. 84·25, gef. 84·34; Cl ber. 21·04, gef. 20·91%.

Das Rohprodukt wurde gereinigt durch Fällen mit Ligroin aus einer Äther-Chloroformlösung (1:3).

Tabelle 8[3]).

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	$[Na]$				
0·03499	$=3a$	0·374	6·25	0·796	
0·02201	0·1028 (s)	0·353	6·12	0·787	
0·02201	0·1028 (s)	0·353	6·03	0·780	
0·02201	$=3a$	0·298	5·40	0·732	
0·01042	0·06608 (s)	0·277	5·40	0·732	
0·01606	$=3a$	0·253	5·01	0·700	
0·007711	$=3a$	0·176	4·10	0·613	
0·005074	$=3a$	0·142	3·64	0·561	

[1]) Teilweise in Z. physik. Chem., loc. cit. Die Versuche mit * sind neu.
[2]) Kuhn, R. und Ebel, F., Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 919.
[3]) s gibt an, daß Salz zugesetzt worden ist: $NaNO_3$ bzw. $BaCl_2$.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$	$\log k - V$
	$[Ba]$				
0·01625	$=1·5a$	0·299	15·7	1·196	0·736
0·007756	0·02437 (s)	0·284	16·1	1·207	0·747
0·005093	0·02438 (s)	0·280	15·9	1·201	0·741
0·007756	0·01800 (s)	0·248	13·8	1·140	0·680
0·01050	$=1·5a$	0·240	13·6	1·134	0·674
0·007849*	$=1·5a$	0·208	12·5	1·097	0·637
0·007756	$=1·5a$	0·206	12·2	1·086	0·626
0·005093	$=1·5a$	0·167	10·5	1·021	0·561
	$[Sr]$				
0·01298*	$=1·5a$	0·267	16·60	1·220	0·621
0·01000*	$=1·5a$	0·235	15·70	1·196	0·597
0·00595*	$=1·5a$	0·181	14·45	1·160	0·561
	$[Ca]$				
0·01320	$=1·5a$	0·269	39·8	1·600	0·631
0·01000*	$=1·5a$	0·235	38·7	1·588	0·619
0·006983	$=1·5a$	0·196	36·7	1·565	0·596
0·004301*	$=1·5a$	0·154	33·9	1·530	0·561

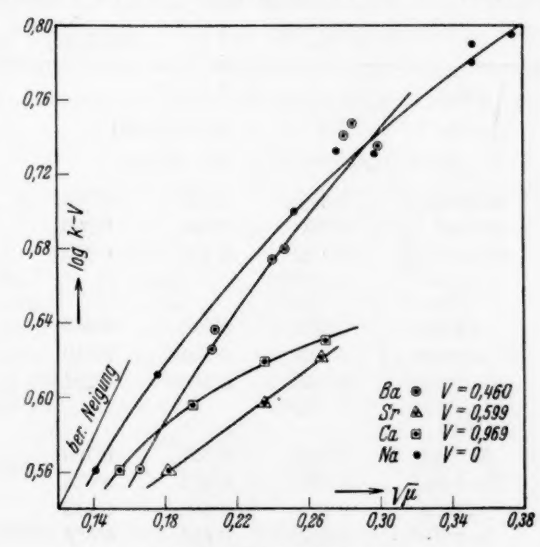


Fig. 7. Chloräpfelsäure I.

Für $\sqrt{\mu} = 0·20$ erhält man:

$$\alpha_{Na} = 1·20,\quad \alpha_{Ba} = 1·51,\quad \alpha_{Sr} = 0·73,\quad \alpha_{Ca} = 0·68$$

$$k_{Na} = 4·39,\quad k_{Ba} = 12·2,\quad k_{Sr} = 14·9,\quad k_{Ca} = 37·0.$$

9. Chloräpfelsäure II.

Darstellung nach Kuhn und Ebel, loc. cit. Analyse: 0·1035 g verbraucht 12·14 cm³ 0·1012 norm. *NaOH* und 0·1987 g nach Zersetzung mit Lauge 11·60 cm³ 0·1011 norm. $AgNO_3$. Äquivalentgewicht ber. 84·25, gef. 84·24; *Cl* ber. 21·04, gef. 20·95.

Die Zersetzung geht mit Natron sehr langsam bei 25·0° und liefert mit der Zeit abnehmende Geschwindigkeitskoeffizienten. Bei der genannten Temperatur wurde nur eine orientierende Bestimmung ausgeführt, die Konzentrationsabhängigkeit wurde bei 50·0° bestimmt (Tabelle 10), wo gute Konstanz erhalten wurde. Die anderen Basen geben bei 25·0° tadellose Geschwindigkeitskoeffizienten.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes der entsprechenden Glycidsäure („Cis"-), konnten mit Barytlauge die kinetischen Bestimmungen nur bei in bezug auf Säure verdünnten Lösungen ausgeführt werden. Die Bariumionenkonzentration wurde durch Zusatz von Bariumchlorid variiert.

Tabelle 9.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k + 1$	$\log k + 1 - V$
	[*Na*]				
0·01000	$= 3a$	0·2	0·002 (etwa)		
	[*Ba*]				
0·004143	0·02062 (s)	0·363	0·226	0·354	0·325
0·003934	0·01528 (s)	0·280	0·202	0·305	0·276
0·004014	0·01080 (s)	0·191	0·171	0·233	0·204
	[*Sr*]				
0·01500	$= 1·5a$	0·287	0·245	0·389	
0·01000	$= 1·5a$	0·234	0·204	0·310	
0·005032	$= 1·5a$	0·166	0·160	0·204	
	[*Ca*]				
0·01420	$= 1·5a$	0·280	0·507	0·705	0·335
0·01004	$= 1·5a$	0·235	0·473	0·675	0·305
0·008691	$= 1·5a$	0·219	0·440	0·643	0·273
0·007588	$= 1·5a$	0·204	0·419	0·622	0·252
0·005200	$= 1·5a$	0·169	0·375	0·574	0·204

Für $\sqrt{\mu} = 0·20$ erhält man:

$$\alpha_{Ba} = 0·83, \quad \alpha_{Sr} = 1·52, \quad \alpha_{Ca} = 1·41$$

$$k_{Na} = 0·002, \quad k_{Ba} = 0·174, \quad k_{Sr} = 0·182, \quad k_{Ca} = 0·417.$$

Der Unterschied der beiden stereoisomeren Chloräpfelsäuren ist bedeutend, sowohl betreffs der absoluten Geschwindigkeiten und der Verhältnisse derselben als betreffs der Winkelkoeffizienten (α). Es muß für Säure II doch in Betracht gezogen werden, daß die Barytversuche mit Neutralsalzen bei derselben Säurekonzentration, die übrigen Versuche ohne Neutralsalze bei variierter Säurekonzentration gemacht worden sind, was eine Einwirkung auf den Verlauf der Barytkurve haben kann.

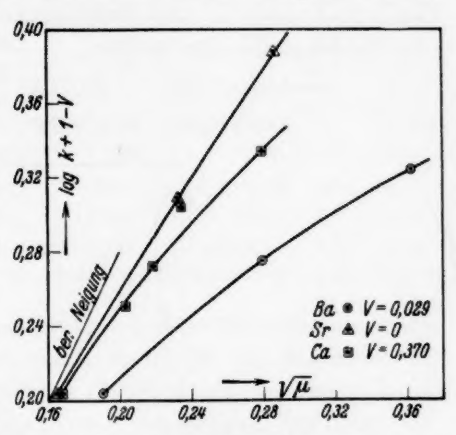


Fig. 8. Chloräpfelsäure II.

Tabelle 10 enthält Versuche bei 50·0°. Sowohl die Natronversuche als die Barytversuche zeigen ausgezeichnete Konstanten ohne Gang, was für die erstgenannten besonders betont werden muß mit Rüchsicht auf die abnorme Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten. Die Salzwirkung ist negativ.

Tabelle 10. Temperatur 50·0°.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k + 2$
	$[Na]$			
0·02057	$= 3a$	0·287	0·0350	0·544
0·01502	$= 3a$	0·245	0·0361	0·558
0·01135	$= 3a$	0·213	0·0374	0·573
0·01002	$= 3a$	0·200	0·0384	0·584
0·007466	$= 3a$	0·173	0·0427	0·630
0·004259	$= 3a$	0·130	0·0501	0·700
	$[Ba]$			
0·006070	$= 1·5a$	0·183	3·40	
	$[Ca]$			
0·009966	$= 1·5a$	0·200	9·29	

Für $\sqrt{\mu} = 0·18$: $\alpha_{Na} = -1·4$, $k_{Na} = 0·0405$, $k_{Ba} = 3·40$

Für $\sqrt{\mu} = 0·2$: $\alpha_{Na} = -1·0$, $k_{Na} = 0·0384$, $k_{Ca} = 9·29$.

Das Verhältnis $k_{Ba} : k_{Na}$ beträgt sowohl bei 25·0° als bei 50·0° etwa 85, $k_{Ca} : k_{Na}$ bei 25·0° 210, bei 50·0° 240.

Um die Abnormität in der Konzentrationsabhängigkeit sicherzustellen, wurden die Versuche bei 50·0° wiederholt (von Stud. phil. Harald Olsson). Die Natronversuche ergaben in bester Übereinstimmung mit den obigen:

$$a=b=0{\cdot}01002 \quad 0{\cdot}01135 \quad 0{\cdot}01509 \quad 0{\cdot}02057$$
$$k=0{\cdot}0396 \quad 0{\cdot}0376 \quad 0{\cdot}0364 \quad 0{\cdot}0359$$

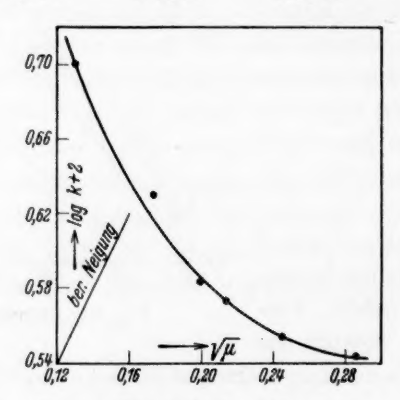


Fig. 9. Chloräpfelsäure II, Natron.

Die Konstanten sind mit Baryt niedriger als im Barytversuch oben, welcher ja doch nur ein vereinzelter Versuch ist. Immerhin zeigen sie eine positive, und zwar stark positive Salzwirkung.

$$a=b=0{\cdot}00436 \quad 0{\cdot}01000 \quad 0{\cdot}03000$$
$$k=1{\cdot}97 \quad 2{\cdot}97 \quad 5{\cdot}11$$

Zusammenfassung für Chlorhydrinsäuren.

Die in Tabelle 11 aufgezeichneten Werte gelten bei den einbasischen Säuren für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}15$, bei den zweibasischen für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}2$; über die Bedeutung der Bezeichnungen siehe S. 133 und 134.

Unter den einbasischen Säuren besteht ein Unterschied zwischen den Säuren mit Hydroxyl in α- und denjenigen mit Chlor in α-Stellung. Die Abweichungen von der Brönsted-Debye-Gleichung ($\ln k/k_0 = z_A \cdot z_B \sqrt{\mu}$, welche gibt $f_1=f_2=f_3=1$ und $\alpha=1$) sind bei jenen am größten, besonders bei den Calciumversuchen. Hier haben wir einen konstitutiven Einfluß in der Salzwirkung[1]).

[1]) Konstitutive Abhängigkeit der Salzwirkung bei Reaktionen mit organischen Körpern haben V. La Mer u. a. später auch gefunden. Auf die oben erwähnte Abhängigkeit wurde schon in der Dissertation von Smith im Jahre 1914 hingewiesen.

Tabelle 11.

	k_{Na}	k_{Ba}	k_{Sr}	k_{Ca}	f_1	f_2	f_3	α_{Na}	α_{Ba}	α_{Sr}	α_{Ca}
$HOCO \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$	0·42	0·64		1·28	1·5		3·1	0·6	1·4		1·6
$HOCO \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$ . .	3·74	5·24		10·2	1·4		2·7	0·6	0·9		1·9
$HOCO \cdot C(OH) \cdot (CH_3) \cdot CH_2Cl$ . .	2·29	3·43		11·6	1·5		5·1	0·7	1·2		2·2
$HOCO \cdot C(OH) \cdot (CH_2Cl)_2$[1])	0·78	1·37	1·66	4·23	1·7	2·1	5·3	1·3	1·5	1·5	2·0
$HOCO \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$[1]) .	140	200		330	1·4		2·5	0·7	1·5		2·9
$HOCO \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . .	17·6	21·9		22·0	1·25		1·25	0·6	0·9		0·5
$HOCO \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$[1]) .	8·0	9·5		9·4	1·19		1·17	1·1	1·1		0·7
$HOCO \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH$ I	4·39	12·2	14·9	37·0	2·7	3·4	8·4	1·2	1·5	0·7	0·7
$HOCO \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH$ II	0·002	0·174	0·182	0·417	87	91	208	−1·0[2])	0·8	1·5	1·4

Daß die zweibasischen Säuren größere Ioneneffekte zeigen als die einbasischen wurde schon in den ersten Anfängen des Studiums der Metallionenkatalyse klar. Die beiden Chloräpfelsäuren bilden keine Ausnahme. Unter sich zeigen diese Säuren jedoch große Unterschiede, besonders interessant deswegen, daß sie sterisch erklärt werden müssen.

Ich stelle hier die Größen K_{Na} für die beiden Chloräpfelsäuren und die stereoisomeren Dichlor- und Dibrombernsteinsäuren[3]) zusammen.

r-Dibrombernsteinsäure 1·5,	*r*-Dichlorsäure 0·2,	Chloräpfelsäure I 4·4
meso-Dibrombernsteinsäure 0·002,	meso-Dichlorsäure 0·012,	Chloräpfelsäure II 0·002

Die untere Reihe zeigt eine ausgeprägt kleine Zersetzungsgeschwindigkeit mit Natron. Nach R. Kuhn ist aber Säure II keine Meso- sondern eine Racemform, was anfangs vielleicht wegen dieser Zusammenstellung ein wenig befremdend ist. Bedenkt man aber, daß es sich bei den Chloräpfelsäuren um eine zwar formal gleiche (ein Austritt von Halogenwasserstoff), in Wirklichkeit aber verschiedene Reaktion handelt, da bei ihnen Hydroxylwasserstoff, nicht an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff austritt, so kommt die Zuordnung der Chloräpfelsäure II zur Mesoreihe in beste Übereinstimmung mit den stereochemischen Verhältnissen, wie aus Modellen leicht zu ersehen ist.

Gilt es aus den Modellen zu erklären, warum die obere Reihe schnell, die untere langsam reagiert, so wird man zu der vielleicht nicht unwahrscheinlichen Vorstellung geführt, daß das Hydroxylion

---

[1]) Etwa 0°. [2]) 50·0°. [3]) Racemformen: Holmberg, Br., Z. physik. Chem. **79** (1912) 147. Mesoformen: Johansson, Hj., Z. physik. Chem. **79** (1912) 621.

vorzugsweise dann angreift, wenn die Carboxyle in Übereinanderlage sich befinden, also wenn die eine Seite des Molekels gewissermaßen elektrisch ungeladen ist. Dann hat die obere Reihe die reagierenden Gruppen in möglichst günstiger Lage, die untere in einer sehr ungünstigen.

Die Ionenwirkung schließlich: Wir vergleichen die ungefähren Werte der verschiedenen f_1 ($= k_{Ba} : k_{Na}$) in derselben Reihenfolge wie oben (für 0·01 mol. Lösung).

r-Dibromsäure 3, *r*-Dichlorsäure 4, Chloräpfelsäure I 4·5
m-Dibromsäure 10, *m*-Dichlorsäure 4, Chloräpfelsäure II 100

Da indessen das Verhältnis f_1 in der Mesoreihe der Dihalogenbernsteinsäuren nicht gerade genau bestimmt ist, beschränken wir uns in den folgenden Betrachtungen auf die beiden Chloräpfelsäuren.

Die sehr große Wirkung der zweiwertigen Ionen (im Vergleich zu den einwertigen) wäre vielleicht damit zu erklären, daß ihre Gegenwart das elektrostatische Feld derart ändert, daß die Hydroxylionen auch bei anderen Stellungen der Carboxyle als Übereinanderstellung angreifen können. Dabei wäre es auch natürlich, daß eben bei derjenigen Säure (II), die ihre reagierenden Gruppen beim Hydroxylstoß in ungünstiger Lage hat, die Wirkung der zweiwertigen Ionen sich am meisten geltend machte. Denn eine Drehung der Carboxyle bedeutet bei dieser Säure eine Annäherung der intramolekular reagierenden Atome, bei jener eine Entfernung derselben. Eine solche Verschiedenheit in der Wirkung des elektrostatischen Feldes bei ein- und zweiwertigen Ionen würde wohl doch bei größerer Verdünnung verschwinden, was indessen für Chloräpfelsäure II unwahrscheinlich scheint, sowohl in den Versuchen bei Zimmertemperatur als bei 50°. Die negative Wirkung der Natriumionen kann bei dieser Temperatur kaum in eine positive verwandelt werden.

Handelt es sich bei den beiden Säuren um verschiedene Arten von Reaktionen? Oder vielleicht besser: Handelt es sich bei der Säure II in Gegenwart von zweiwertigen Ionen um eine andere Reaktion als in Gegenwart von einwertigen? Darüber ist nichts bekannt, aber das ist nicht wahrscheinlich. Ein solches Verhalten wäre indessen nur ein neues Beispiel für die Spezifizität der Ionenwirkung.

Über Annahme von Komplexen als Ursache der erwähnten Abnormität siehe unten bei den dreibasischen Säuren.

Die Winkelkoeffizienten, die bei einbasischen Säuren den Wert 1, bei zweibasischen den Wert 2 haben sollten, zeigen Abweichungen sowohl in positiver als in negativer Richtung. Die Abweichungen vom theoretischen Wert können vielleicht bei den zweibasischen Säuren davon abhängen, daß die Lösungen nicht genügend verdünnt gewesen sind. Der negative Koeffizient bei Chloräpfelsäure II läßt sich jedoch nicht in dieser Weise erklären. — Bei α-Chlor-β-oxyphenylpropionsäure sind Messungen in bis zu 0·0016 mol. Lösungen gemacht worden. Sie zeigen einen starken Abfall in der Wirkung der zweiwertigen Ionen mit abnehmender Konzentration. Es wäre sehr wünschenswert solche Messungen auch auf andere Säuren auszudehnen.

II. Dreibasische Säuren.

1. Acetylcitronensäure.

Darstellung nach bekannten Methoden[1]). Das Anhydrid der Acetylcitronensäure (Zwischenprodukt) schmilzt bei 121° (nicht 115°, wie angegeben), Smp. des fertigen Produktes 139°, Äquivalentgewicht 78·00 und 77·87, ber. 78·00.

Die Natronkonstanten zeigen Gang. Sie fallen von 20 bis 50% der Umsetzung um 30%. Die angeführten Werte beziehen sich auf 30% Umsetzung. Die übrigen Basen geben tadellose Konstanten.

Wie oben (S. 132) erwähnt, haben sich La Mer und Greenspan auch mit Acetylcitronensäure beschäftigt, in der Absicht, ihre Zersetzung mit Alkali kinetisch zu verfolgen. Sie geben indessen an[2]), daß dieselbe so schnell durch Alkali zersetzt wird, daß nicht einmal ihr Äquivalentgewicht bestimmt werden könne. Richtig ist ja, daß die Säure verhältnismäßig beständig gegen Alkali ist, aber eine Spur von Anhydrid, welche leicht als Verunreinigung auftritt, kann leicht den Eindruck von Leichtzersetzlichkeit vortäuschen. (Die beim Neutralisieren von mit Anhydrid verunreinigter Säure auftretenden Phänomene sind einer besonderen Untersuchung wert. Wir kommen darauf zurück.) In diesem Zusammenhange sind daher die Betrachtungen dieser Forscher, weshalb bei dieser Säure die äußeren elektrostatischen Kräfte des Anions im Vergleich zu drehenden und interatomaren Kräften zu vernachlässigen seien, nicht am Platze. Wegen der abstoßenden Wirkung der geladenen Carboxyle ist nämlich eine langsame alkalische Verseifung vorauszusehen, während diese Forscher glauben, eine abnorm große Geschwindigkeit gefunden zu haben.

---

[1]) Anschütz, R. und Klingermann, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 984 und Eastenfield-Sell, J. chem. Soc. London **61** (1892) 1003. [2]) Loc. cit., S. 1498.

Tabelle 12.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k+2$	$\log k+2-V$
	$[Na]$				
0·01867	$=4a$	0·362	0·0043		
0·01790	$=4a$	0·354	0·0052		
0·00785	$=4a$	0·234	0·0055		
0·00300	$=4a$	0·145	0·0057		
	$[Ba]$				
0·01000	$=2a$	0·300	0·151	1·179	
0·007000	$=2a$	0·251	0·130	1·114	
0·002834	$=2a$	0·160	0·0911	0·959	
0·002443	$=2a$	0·148	0·0798	0·902	
	$[Sr]$				
0·01466	$=2a$	0·363	0·543	1·735	1·089
0·009406	$=2a$	0·291	0·418	1·621	0·975
0·004699	$=2a$	0·206	0·353	1·548	0·902
	$[Ca]$				
0·01065	$=2a$	0·310	5·95	2·775	1·093
0·008791	$=2a$	0·281	5·25	2·720	1·039
0·007056	$=2a$	0·252	4·62	2·665	0·984
0·005085	$=2a$	0·214	4·22	2·625	0·944
0·002988	$=2a$	0·164	3·83	2·583	0·902

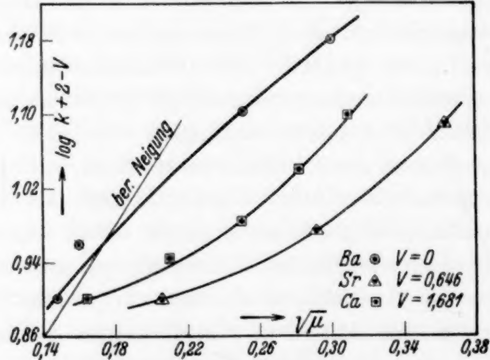


Fig. 10. Acetylcitronensäure.

a- und k-Werte für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}2$ in Tabelle 16.

Wie die Versuche zeigen, ist a_{Na} negativ. Die Messungen sind jedoch sehr unsicher.

2. Benzoylcitronensäure.

$$HOCO\cdot CH_2\cdot C(COOH)\,(OCOC_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Darstellung: Getrocknete Citronensäure ($^1/_2$ Mol) wird im Wasserbad einige Stunden mit Benzoylchlorid (25% Überschuß) behandelt. Das erhaltene Öl erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen. Dieser wird zerrieben und mit Benzol

einige Male gewaschen, um Benzoylchlorid und Benzoesäure zu entfernen. Das Benzol wird auf Saugfilter abgepreßt und die Masse zuerst aus Essigäther, dann aus Wasser von 60° umkristallisiert. Das Umkristallisieren aus Wasser ist notwendig, weil das Produkt sonst teilweise aus Anhydrid besteht[1]). Smp. 156° bis 157°.

Analyse: 0·1041 g Substanz verbraucht 10·46 cm³ 0·1009 norm. Lauge; 0·2060 g 20·68 cm³ Lauge; 0·2482 g Substanz gaben 0·4822 g CO_2 und 0·0911 g H_2O; 0·2287 g Substanz 0·4409 g CO_2 und 0·0844 g H_2O.

	Äquiv.	C	H
ber.	98·68	52·68%	4·08%
gef. 1.	98·64	52·98%	4·11%
gef. 2.	98·72	52·57%	4·13%

Zu den kinetischen Bestimmungen ist folgendes zu bemerken. Die Natronversuche geben ein wenig sinkende Konstanten (etwa 15% von 20 bis 50% Umsetzung). (Die Kolben waren der langen Versuchszeiten wegen paraffiniert.) Die angeführten Werte beziehen sich auf 30% Umsetzung. Die Barytversuche konnten nur in sehr verdünnter Lösung durchgeführt werden wegen des Auftretens von Fällungen in Konzentrationen über etwa 0·005 mol.

Tabelle 13.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k + 2$	$\log k + 2 - V$
	$[Na]$				
0·1210	$=4a$	0·920	0·00082		
0·0993	$=4a$	0·834	0·00070		
0·0600	$=4a$	0·648	0·00065		
0·0300	$=4a$	0·458	0·00050		
	$[Ba]$				
0·005334	$=2a$	0·219	0·0287	0·458	
0·003000	$=2a$	0·164	0·0141	0·149	
	$[Sr]$				
0·01481	$=2a$	0·365	0·0765	0·884	0·468
0·009731	$=2a$	0·296	0·0597	0·776	0·360
0·00500[2])	$=2a$	0·213	0·0367	0·565	0·149
	$[Ca]$				
0·01015	$=2a$	0·302	0·799	1·903[3])	0·357
0·006690	$=2a$	0·245	0·762	1·882	0·336
0·004774	$=2a$	0·206	0·687	1·837	0·291
0·003142	$=2a$	0·168	0·496	1·695	0·149
0·002836	$=2a$	0·160	0·495	1·695	0·149

[1]) Das Anhydrid verursacht (wie bei der Acetylcitronensäure) Unregelmäßigkeiten beim Titrieren mit Alkali und Phenolphthalein. [2]) $b = 0·005156$. [3]) Doppelversuch.

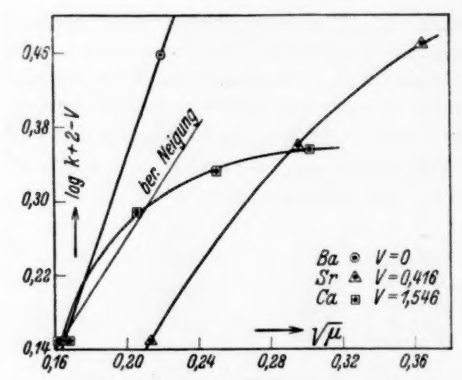


Fig. 11. Benzoylcitronensäure.

a- und k-Werte für $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}2$ in Tabelle 16.

Versuche mit Strontian bei 50°.

Tabelle 14.

$a = b$		$\sqrt{\mu}$	k	$\log k$
	$[Sr]$			
0·01483	$= 2a$	0·365	1·146	1·059
0·009411	$= 2a$	0·291	0·829	0·919
0·004559	$= 2a$	0·203	0·543	0·735

Die $\log k - \sqrt{\mu}$-Kurve gibt beinahe eine Gerade mit $\alpha = 2{\cdot}0$.

3. Bromtricarballylsäure.

$$HOCO \cdot CH_2 \cdot CBr(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Bei Versuchen, diese Säure nach SABANEJEV[1]) aus Aconitsäure durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Lösung von Bromwasserstoffsäure in Bombenrohr bei 100° darzustellen, erhielten wir Produkte mit zu hohem Bromgehalt. Bei 80° dagegen war das Resultat befriedigend. Die Kristalle wurden durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroleumäther (35° bis 50°) gereinigt. Smp. 170° bis 171°. Äquivalentgewicht gef. 84·9, 84·9; ber. 85·00; *Br* gef. 31·15%, ber. 31·34%.

Die kinetischen Versuche wurden bei 0·12° ausgeführt. Wir begannen nämlich mit Natron bei 25° und fanden $k_{Na} = 16{\cdot}8$. In der Annahme, daß die zweiwertigen Basen sehr viel größere Konstanten aufweisen würden, hielten wir es für zweckmäßig zur Temperatur Null überzugehen. Indessen blieb die erwartete große Geschwindigkeitsvermehrung aus. — Alle Konstanten sind tadellos.

[1]) SABANEJEV, Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 1442 und 1606.

Tabelle 15.

$a=b$		$\sqrt{\mu}$	k
	$[Na]$		
0·01000	$=4a$	0·265	1·360
0·005157	$=4a$	0·190	1·107
	$[Ba]$		
0·01000	$=2a$	0·300	4·40
	$[Ca]$		
0·008515	$=2a$	0·277	9·19

Übersicht in Tabelle 16.

Zusammenfassung für dreibasische Säuren.

Die in Tabelle 16 angegebenen Werte gelten für $\sqrt{\mu}=0{\cdot}2$.

Tabelle 16.

	k_{Na}	k_{Ba}	k_{Sr}	k_{Ca}	f_1	f_2	f_3	α_{Na}	α_{Ba}	α_{Sr}	α_{Ca}
Acetylcitronensäure	0·007	0·103	0·348	4·06	15	50	580		1·7	1·0	0·75
Benzoylcitronensäure	(0·0004)	0·022	0·033	0·66	60	90	1700		5·6	3·0	1·8
Bromtricarballylsäure[1])	1·5	4·40		9·2	3		6	1·5			

Die Bromtricarballylsäure zeigt nicht die „Anomalien" der zwei anderen Säuren, also weder die abnorm niedrige Geschwindigkeit in Gegenwart von Natriumionen, noch die abnorm hohe Geschwindigkeit in Gegenwart von Calciumionen. Diese Anomalien werden also nicht von den drei Carboxylgruppen an für sich verursacht, sondern von der Kombination von diesen mit der Acetyl- bzw. Benzoylgruppe. Bei Acetyläpfelsäure[2]) mit zwei Carboxylen werden derartige Eigentümlichkeiten jedoch nicht gefunden, auch nicht bei den Halogenbernsteinsäuren. Dagegen übertrifft Chloräpfelsäure II mit ihrem Wert für f_1 sogar Benzoylcitronensäure, ohne jedoch den sehr hohen f_3-Wert zu haben.

Da das abnorme Verhalten der Chloräpfelsäure II bei der Säure I nicht wiedergefunden wird, muß die Verschiedenheit dieser Säuren stereochemisch erklärt werden, also aus der Verschiedenheit in der räumlichen Lage der reagierenden bzw. geladenen Gruppen im Molekül. Auf diese wirken dann die verschiedenen Metallionen verschieden ein. Das elektrische Feld deformiert das Molekül, könnte man vielleicht sagen, wobei die abstoßende Wirkung der negativen Ladungen der Carboxylgruppen mehr oder minder vermindert wird. Bei zweiwertigen Ionen mehr, bei einwertigen weniger.

---

[1]) $\sqrt{\mu}=0{\cdot}3$; $T=0{\cdot}12°$. [2]) Holmberg, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2997.

Bei der Acetyl- und Benzoyläpfelsäure können vielleicht auch derartige Erklärungsgründe herangezogen werden. Die langen Benzoyl- bzw. Acetylgruppen machen vielleicht den Molekülbau labiler als denjenigen der Bromtricarballylsäure. Der Angriff des Hydroxylions geschieht sowohl bei den beiden erstgenannten Säuren als bei der Chloräpfelsäure durch Stoß gegen eine Sauerstoffatombindung. Es handelt sich auch in sämtlichen drei Fällen um verhältnismäßig niedrige Geschwindigkeiten, was vielleicht betont werden muß. Bromtricarballylsäure und Chloräpfelsäure I werden viel schneller zersetzt als die entsprechenden „abnormen" Säuren.

Es liegt jedoch nahe, angesichts der sehr hohen Wirkung der Calciumionen an Komplexverbindungen zu denken. Dies stößt indessen auf die Schwierigkeit, daß man sowohl für die Reaktionsteilnehmer als für die Reaktionsprodukte denselben Grad von Komplexität annehmen muß, denn die Konstanten sind auch, ja eben bei den abnormen Fällen, tadellos. Trotz dieser Schwierigkeit ist doch die Vorstellung von Komplexverbindungen verlockend, denn sie erklärt erstens die Sonderstellung der Calciumionen, sie erklärt auch ungezwungen die großen individuellen Geschwindigkeitsunterschiede, die auch in sehr verdünnter Lösung existieren müssen. Denn es scheint ja ausgeschlossen, daß durch Extrapolieren auf solche sehr verdünnte Lösungen bei den Citronensäurederivaten k_{Ca} etwa gleich k_{Na} werden sollte. — Doch haben wir bei der Acetyläpfelsäure dieselbe Möglichkeit zu Komplexbildung, aber keine besonders große Abnormitäten in Gegenwart von Calciumionen[1]).

Neuerdings hat A. KUSIN[2]) gefunden, daß Calciumhydroxyd auf Glucose mit sehr viel größerer Geschwindigkeit einwirkt als Natriumhydroxyd. KUSIN führt diese Verschiedenheit auf eine verschiedene Wirkungsweise der beiden Basen zurück, und zwar nimmt er an, daß Calciumhydroxyd ein in Überschuß der Base „wenig dissoziiertes" Saccharat bildet, also gewissermaßen komplex ist. Genauere Geschwindigkeitsmessungen liegen nicht vor, aber KUSIN konnte nachweisen, daß das enolisierende Vermögen der beiden Basen verschieden ist. KUSINs Beobachtung ist für diese Untersuchung nicht ohne Interesse.

III. Geschwindigkeit und Temperatur.

Der Temperaturkoeffizient für zehn Temperaturgrade (τ) wurde berechnet. Daneben wurde auch die Aktivierungsenergie (q) und die

---

1) HOLMBERG, BR., Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 3005. 2) KUSIN, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1041.

Aktionskonstante (α)[1]) berechnet. Die Geschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen wurden meistens bei einander entsprechenden molaren bzw. ionalen Konzentrationen bestimmt, in einigen Fällen wurde die Geschwindigkeit bei einer gewissen Konzentration graphisch ermittelt, was mit genügender Sicherheit geschehen konnte.

Tabelle 17.

Säure	$a = b$	Kation	k_{T_1}	k_{T_2}	τ	q	α
β, β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure . . .	0·01	$Na = 2a$	$k_{25} = 16·84$	$k_{0·12} = 0·798$	3·39	19900	$5·10^{15}$
Chloräpfelsäure II . .	0·01	$Ca = 1·5a$	$k_{50} = 9·29$	$k_{25} = 0·473$	3·29	22900	$2·10^{16}$
„ II . .	0·00607	$Ba = 1·5a$ [2])	$k_{50} = 3·40$	$k_{25} = 0·168$	3·33	23200	$1·10^{16}$
„ II . .	0.01	$Na = 3a$	$k_{50} = 0·0384$	$k_{25} = 0·0020$	3·3	23000	$3·10^{14}$
Acetylcitronensäure .	0·01	$Ba = 2a$	$k_{25} = 0·151$	$k_{18} = 0·0690$	3·06	19400	$2·10^{13}$
Benzoylcitronensäure	0·01	$Sr = 2a$	$k_{50} = 0·864$	$k_{25} = 0·0607$	2·89	20400	$2·10^{13}$
„ „ .	0·005	$Sr = 2a$	$k_{50} = 0·560$	$k_{25} = 0·0367$	2·97	21000	$3·10^{13}$
Bromtricarballylsäure	0·01	$Na = 4a$	$k_{25} = 8·56$	$k_{0·12} = 1·360$	2·09	12000	$5·10^{9}$

Die Chloräpfelsäure II zeigt die höchsten Werte sowohl für q wie α, Bromtricarballylsäure die niedrigsten. Auch für die übrigen dreibasischen Säuren ist die Aktionskonstante entschieden kleiner. Das Material ist zu beschränkt, um einige Schlüsse zuzugeben. Sehr eingehende Messungen über den Temperatureinfluß auf die Salzwirkung bei einigen Ionenreaktionen sind in den letzten Jahren von A. v. Kiss und Mitarbeitern ausgeführt worden. Die hier mitgeteilten Bestimmungen scheinen an die Hand zu geben, daß die Aktivierungsenergie unabhängig sowohl von der Ionenstärke wie von der Art der anwesenden positiven Ionen ist.

IV. Einige Dissoziationskonstanten.

Diese Konstanten haben hier die spezielle Bedeutung, daß durch dieselben die Konstitution einiger Chlorhydrinsäuren endgültig bewiesen wird. Die Messungen wurden nach Kohlrausch-Ostwald in bekannter Weise ausgeführt (25°). Für μ_∞ benutzten wir die Werte 376, 373, 369 und 368 für bzw. 12, 15, 22 und 26 Atome im Molekül.

[1]) Der Buchstabe a ist somit in dieser Abhandlung als Bezeichnung für zwei verschiedene Größen benutzt. [2]) Bei 25° bei einer anderen Säurekonzentration, aber bei derselben ionalen Konzentration ($\sqrt{\mu} = 0·183$).

Die Konstanten (k) der Chlorhydrinsäuren nehmen, wie immer bei halogensubstituierten Säuren, im Laufe der Messung ab. Ausnahme Chloräpfelsäure I (v = Verdünnung in Liter pro Mol, μ = mol. Leitvermögen).

Tabelle 18.

	v =	16	32	64	128	256	512	1024	
$HOCO\cdot CHOH\cdot CH_2Cl$	μ	39·37	54·10	73·49	98·89	130·9	169·4	213·0	
	k	7·65	7·56	7·41	7·33	7·26	7·21	7·23	7·6 ·10
$HOCO\cdot CHOH\cdot CHCl\cdot CH_3$	μ	40·44	55·79	75·90	101·9	134·7	173·7	216·9	
	k	8·24	8·23	8·13	8·02	7·97	7·93	7·89	8·24 ·10
$HOCO\cdot COH(CH_3)CH_2Cl$	μ	35·60	49·42	67·71	91·57	121·9	158·7	200·6	
	k	6·29	6·32	6·29	6·24	6·20	6·15	6·11	6·30 ·10
$HOCO\cdot CHCl\cdot CHOH\cdot CH_3$	v[1]	40·2	80·4	160·9	321·8	644	1287		
	μ	102·6	134·8	173·2	215·8	258·8	297·4		
	k	2·59	2·54	2·50	2·47	2·44	2·43		2·6 ·10
$HOCO\cdot CHCl\cdot CHOH\cdot C_6H_5$	μ	66·35	90·80	120·6	156·5	196·5	239·3	276·9	
	k	2·46	2·51	2·48	2·44	2·37	2·34	2·20	2·48 ·10
$HOCO\cdot CHCl\cdot CHOH\cdot COOH$ (I)	μ	90·01	119·7	155·9	197·7	243·0	289·1	333·3	
	k[2]	4·80	4·74	4·69	4·67	4·76	5·22	7·33	4·8 ·10
Acetylcitronensäure	μ[3]	75·24	100·9	132·5	170·2	210·3	256·2	298·1	
	k	3·30	3·26	3·19	3·11	3·00	3·14	3·39	3·20 ·10

Für α-Oxy-β-chlorphenylpropionsäure konnte das Leitvermögen bei 25° infolge der schnellen Zersetzung in wässeriger Lösung nicht bestimmt werden.

Die Anwendung von „Ostwalds Faktorregel“ gibt eine Möglichkeit einige der gefundenen Konstanten zu berechnen und damit die hier angegebene Konstitution zu bestätigen. Als „Faktoren“ sind (nach Wegscheider) angenommen worden: Chlor in α- 90, in β- 6·2; Hydroxyl in α- 8·4, in β- 2·3. Bei 25° ist k für Propionsäure $1·4\cdot 10^{-5}$, für n-Buttersäure $1·5\cdot 10^{-5}$, für i-Buttersäure $1·4\cdot 10^{-5}$[4]).

	k (gef.)	k (ber.)
α-Oxy-β-chlorpropionsäure	$7·6\cdot 10^{-4}$	$7·3\cdot 10^{-4}$
α-Oxy-β-chlorbuttersäure	$8·24\cdot 10^{-4}$	$7·8\cdot 10^{-4}$
α-Oxy-β-chlorisobuttersäure	$6·30\cdot 10^{-4}$	$7·3\cdot 10^{-4}$
α-Chlor-β-oxybuttersäure	$2·6\cdot 10^{-3}$	$3·1\cdot 10^{-3}$

[1]) Von den übrigen infolge Rechenfehler abweichenden Werte für v. [2]) Später haben R. Kuhn und Wagner-Jauregg (Ber. dtsch. chem. Ges. **1928**, 496) gefunden $k = 4·9\cdot 10^{-3}$. [3]) $v = 15·91$ usw. [4]) E. Larsson und B. Adell (Z. physik. Chem. (A) **156**, 381) geben für n-Buttersäure $k = 1·53\cdot 10^{-5}$ und für i-Buttersäure $k = 1·44$ an (18°). Der Unterschied zwischen 18° und 25° ist klein.

Die Konstitution der beiden Chloroxybuttersäuren geht aus ihrer Synthese nicht eindeutig vor. Sie wird hier sicher festgestellt.

Zwei Schlußbemerkungen.

Für Reaktionen in sehr verdünnten Lösungen ($\sqrt{\mu} < 0{\cdot}1$) können nach J. STURTEVANT[1]) keine Effekte durch eine nur elektrostatische Orientierung der Ionen entstehen. Dieser unter vereinfachenden Annahmen gezogene Schluß ist wohl doch nicht für die hier in Betracht gezogenen Reaktionen gültig.

Die Möglichkeit wäre ja nicht ausgeschlossen, daß die anomalen Ionenwirkungen sich aus anomalen Aktivitätskoeffizienten erklären lassen. Indessen haben diesbezügliche Untersuchungen, die auf meine Veranlassung sowohl mit Benzoyl als mit Acetylcitronensäure vorgenommen wurden, ergeben, daß diese Erklärung ausgeschlossen ist[2]).

[1]) STURTEVANT, J., J. chem. Physics **1935**, 295. [2]) Privatmitteilung von Cand. phil. K. E. THOMÉ.

Bücherschau.

Hückel, W., Lehrbuch der Chemie, 1. Teil, Anorganische Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. XVIII, 657 S. 69 Abb. im Text, 5 Tafeln, 2 farbige Spektraltafeln. Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

Bei der Abfassung dieses Werkes hat nicht nur der Verstand, sondern auch das Herz mitgearbeitet. „In ihm sollen", wie das Vorwort sagt, „die Tatsachen in ansprechender Form durch verbindende Gedankengänge miteinander verknüpft erscheinen, so daß man beim Lesen des Buches nicht zu sehr die Empfindung des Lernenmüssens hat". Dies ist dem unterrichtserfahrenen Verfasser in vollkommenster Weise gelungen. Es ist eine Freude, das Werk mit seinen klaren, zu eigenem Denken anregenden Darlegungen und mit seiner gepflegten Sprache zu lesen. Gerade in dieser Hinsicht muß es von günstigstem Einfluß auf die Chemiestudierenden sein. Jeder Doktor-Vater weiß ja ein Lied davon zu singen, welcher Mißhandlung Sprache und Logik in der Urform der Dissertationen usw. oft unterworfen werden.

„Die bewußte Einstellung auf den Anfänger bringt es mit sich, daß ein breiter Raum durch die Schilderung der Gedankengänge eingenommen wird, auch Wiederholungen vorkommen." Der begabtere Studierende wird vielleicht das Gefühl haben, daß hierin manchmal des Guten etwas viel getan ist. Andererseits wird hiermit derjenige besonders einverstanden sein, der sich durch Selbststudium mit der Chemie vertraut machen will. Jeder Studierende sollte das Werk einmal durcharbeiten. Ein Prüfungslern- und Nachschlagebuch ist es natürlich weniger. Es verzichtet bewußt auf die systematische Anordnung des Stoffes, z. B. auf das Periodische System als Einteilungsprinzip, bringt aus didaktischen Gründen hinter Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor die Alkalimetalle, hinter Silicium das Aluminium und dergleichen mehr.

Für eine Neuauflage bittet der Berichterstatter, für die Wertigkeitsbezeichnung römische Zahlen zu benutzen: z. B. EisenIII-, nicht Eisen-3- (vgl. Z. angew. Ch. **47** (1934) 568).

Recht ansprechend sind die vielfach eingestreuten geschichtlichen und biographischen Angaben, sowie die in den angehängten Tafeln gebrachten Abbildungen der wichtigsten Geräte des Chemikers.

Dem anorganischen Teil soll binnen Jahresfrist ein damit innerlich verbundener organischer folgen, so daß Herr Hückel das deutsche Schrifttum mit einem Lehrbuch der gesamten stofflichen Chemie aus einem Guß bereichert. Erfreulicherweise ist der Preis in Anbetracht des Umfangs und der vortrefflichen Ausstattung des Werkes als recht niedrig zu bezeichnen. *Alfred Stock.*

Meissner, W., Elektronenleitung. Galvanomagnetische, thermoelektrische und verwandte Effekte, in „Handbuch der Experimentalphysik", Band XI, Teil 2. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. XII, 547 S. 210 Abb. im Text. Brosch. 42.— RM., Lw. 44.— RM.

Im vorliegenden Band des Handbuches für Experimentalphysik behandelt W. Meissner (unter Mitarbeit von M. Kohler und H. Reddemann) die Elektronenleitung in festen und flüssigen Stoffen sowie die galvanomagnetischen, thermo-

elektrischen und verwandten Effekte. Eine einheitliche moderne Darstellung dieses gesamten Gebietes lag bisher nicht vor, und so wird das Erscheinen dieses Bandes sicherlich von allen an diesen Erscheinungen Interessierten begrüßt werden. Wie der Verfasser im Vorwort betont, ist, dem Charakter des Handbuches für Experimentalphysik entsprechend, überall das Experimentelle in den Vordergrund gestellt, während die Theorie im allgemeinen nur in ihren Grundlagen und Ergebnissen, vielfach ohne ausführliche Wiedergabe der Ableitungen gebracht wird, womit er zweifellos den Bedürfnissen des Lesers entgegenkommt. Das ist in diesem Fall um so eher gerechtfertigt, als gute Darstellungen der modernen Elektronentheorie der Metalle wohl verfügbar sind, während eine gleichzeitig ausführliche und kritische, einheitliche Verarbeitung des gesamten experimentellen Materials bisher fehlte. Für diese Aufgabe war der Verfasser, der durch seine Arbeiten über die metallische Leitung, besonders die Supraleitung bekannt ist, wohl besonders berufen. Das Buch bringt, soweit Referent das beurteilen konnte, das vorliegende Material mit großer Gründlichkeit; es fehlen auch etwas abseits liegende Gebiete nicht (wie z. B. das der Kontaktwiderstände, hauptsächlich nach Arbeiten von Holm), die in sonstigen Darstellungen kaum zu finden sind. Das sehr ausführliche Literaturverzeichnis wird den Bedürfnissen des Lesers weiter entgegenkommen.

Verhältnismäßig eingehend und in moderner Form wird die Voigtsche phänomenologische Theorie der Leitungserscheinungen in anisotropen Stoffen behandelt; für diese Neubearbeitung wird man dem Autor dankbar sein; vielleicht wird sie mit dazu beitragen, daß auch auf Nachbargebieten gelegentlich auftretende Unklarheiten über zu erwartende Anisotropieeffekte verschwinden.

Die Behandlung des ausführlichen Materials des zweiten Teiles (Hall-Effekt, Ettinghausen-, Righi Le Duc-Effekt usw. und deren Beziehungen untereinander) sowie des dritten Teiles (Thermoelektrizität, Peltier- und Thomson-Effekt usw.) und die stets kritische Stellungnahme bei der Besprechung und Einordnung der einzelnen Phonomene (z. B. der Benedicks-Effekte) verdient besonders hervorgehoben zu werden.

Man wird annehmen dürfen, daß jeder, der sich über das Gebiet der Elektronenleitung unterrichten will, diesen Band zu Rate ziehen wird, und daß er besonders auch vielen, die auf Nachbargebieten arbeiten, Anregungen bringen wird.

W. Jost.

Schütz, W., Magnetooptik, in „Handbuch der Experimentalphysik", Band XVI, Teil 1. X, 378 S. 138 Abb. im Text. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. Brosch. 30.— RM., Lw. 32.— RM.

In der ersten Hälfte des vorliegenden Bandes (auf etwa 200 Seiten) wird der Faraday-Effekt (Optisches Drehungsvermögen der Stoffe parallel zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes) behandelt, in den darauf folgenden Kapiteln die transversale magnetische Doppelbrechung, die Magnetooptik der Kolloide und der Kristallstaubsuspensionen und zum Schlusse die Spiegelung des Lichtes an der Grenzfläche magnetisierter Stoffe.

Ganz besonders wertvoll sind die Übersichten über die allgemeinen Grundlagen, welche den einzelnen Abschnitten und teilweise auch den Unterabschnitten vorangestellt sind, indem in diesen Übersichten die wichtigsten Tatsachen und die Gesichtspunkte für deren Deutung klar, einfach und kompetent dargestellt sind.

Jeder Abschnitt enthält ferner Angaben über die Beobachtungsmethoden, so daß die im gegebenen Falle in Frage kommenden Methoden mit Hilfe dieses Buches leicht festgestellt werden können.

Sodann enthalten die einzelnen Abschnitte einen Überblick über die Theorie des Effektes. Mitunter sind dabei die älteren theoretischen Ansätze im Verhältnis zu den neueren etwas ausführlich dargestellt.

Die Angabe und Diskussion von Versuchsergebnissen nimmt in allen Abschnitten einen weiten Raum ein. Es wird nach Möglichkeit eine Sichtung des überaus weitläufigen und doch teilweise lückenhaften Versuchsmaterials und eine Einordnung desselben unter die theoretischen Gesichtspunkte gegeben, was namentlich bei den Effekten in Lösungen und im festen Zustande eine schwierige Aufgabe ist. Die Einfachheit wird hier durch die Mannigfaltigkeit der sekundären Einflüsse gestört.

Zusammenfassend kann das vorliegende Buch zufolge seiner guten Darstellung der tatsächlichen Erscheinungen und deren Deutung jedermann, der sich mit magnetooptischen Effekten befaßt und der sich über Methoden und experimentelle oder theoretische Ergebnisse unterrichten will, sehr empfohlen werden.

Werner Kuhn.

Grimsehls Lehrbuch der Physik, neubearbeitet von Prof. Dr. R. Tomaschek. Erster Band: Mechanik, Wärmelehre, Akustik. 9. Aufl. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1936. 674 S. 740 Abb. im Text. Geb. 19.80 RM.

Die vorliegende Auflage ist die dritte, seit im Jahre 1929 Prof. Tomaschek die Herausgabe des altbekannten Lehrbuches übernommen hat. Das Buch gehört zu der Gruppe von Physikbüchern, die mit einem möglichst geringen Aufwand an Mathematik auszukommen suchen, ohne dass aber auf die Methoden der Differential- und Integralrechnung verzichtet wird. Sehr starke Berücksichtigung finden die technischen Anwendungen. In den Text sind zahlreiche biographische Notizen eingestreut und am Ende des Bandes ist — in dieser Auflage zum erstenmal — eine recht übersichtliche graphische Darstellung aufgenommen worden, die in Anlehnung an das Buch von Ph. Lenard über „Grosse Naturforscher“ zeigt, wann diese gelebt und wann sie ihre bedeutendsten Arbeiten veröffentlicht haben.

Bei der Neuauflage ist das Buch wieder in fast allen Teilen einer starken Umarbeitung unterzogen worden, die besonders die Abschnitte über die Drehbewegung, die Strömung in Flüssigkeiten und Gasen und grosse Teile der Akustik betraf. Ein kurzer Abschnitt über Ballistik ist hinzugefügt. Zweifellos wird der neuen Auflage der gleiche Erfolg beschieden sein wie den früheren. *M. Czerny.*

Grimsehls Lehrbuch der Physik. Zweiter Band, zweiter Teil. 7. Aufl., neubearbeitet von Prof. Dr. R. Tomaschek. Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1936. 430 S. 314 Abb. im Text. Geb. 14.— RM.

Die im Jahre 1934 erschienene 6. Auflage dieses Bandes mit dem Untertitel „Materie und Äther“ war eine völlige Neudarstellung des Stoffes durch Prof. Tomaschek und ist damals in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen worden. Dass bereits nach weniger als 2 Jahren eine Neuauflage nötig ist, zeigt, welchen Anklang das Buch gefunden hat. Die jetzige 7. Auflage stimmt mit der vorhergehenden im wesentlichen überein, es sind nur an einzelnen Stellen neue Forschungsergebnisse eingearbeitet worden. *M. Czerny.*

Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Herausgegeben von O. BAUER, O. KRÖHNKE und G. MASING. Band 1: Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen. Leipzig: S. Hirzel 1936. VI und 560 S. Geh. 37.50 RM., geb. 39.— RM.

Das vorliegende Handbuch, dessen Umfang insgesamt 4 Bände betragen soll, bezweckt eine eingehende Darstellung des bekannten, vielfach aber sehr zerstreuten Tatsachenmaterials, und zwar unter weitgehender Heranziehung des Leitfadens der theoretischen Betrachtung, da erst hierdurch sich ein gedanklicher Zusammenhang der vielen Einzeltatsachen ergibt und da nur derart eine kritische Stellungnahme zu scheinbar widersprechenden Einzelbeobachtungen möglich ist.

Einleitend gibt G. MASING einen allgemeinen Abriss der Theorie der Korrosion. C. CARIUS und E. H. SCHULZ geben eine systematisch geordnete Darstellung der Einzelbeobachtungen über Korrosion von reinem Eisen und technischen Eisensorten in Laboratoriumsversuchen sowie unter praktischen Bedingungen. K. DAEVES berichtet über Stähle mit erhöhtem Rostwiderstand (Schweiss- und Puddeleisen, gekupferte Stähle). Der letzte Abschnitt von E. HOUDREMONT und H. SCHOTTKY behandelt säure- und zunderbeständige Eisenlegierungen.

Die Aufgabe des Werkes liegt in doppelter Richtung. In erster Linie wird dem Techniker ein bequemer und übersichtlicher Zugang zu den heute vorliegenden Ergebnissen eröffnet. In zweiter Linie ist die Darstellung wegweisend für die weitere Forschung. Gerade in den Punkten, wo die Darstellung vom theoretischen Standpunkt unbefriedigend ist, sind wesentliche Lücken der wissenschaftlichen Entwicklung überhaupt zu erkennen, so z. B. in der Frage der „Elektroden-Mischpotentiale" (mehrere potentialbeeinflussende Redoxsysteme an der gleichen Elektrode) oder in der Frage nach Aufbau und Verhalten von Deckschichten.

Allen denjenigen, die sich mit den Ergebnissen der Korrosionsforschung befassen oder die an der Weiterentwicklung mitarbeiten, kann das vorliegende Werk wärmstens empfohlen werden. *C. Wagner.*

25 Jahre Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Herausgegeben von MAX PLANCK. Zweiter Band: Die Naturwissenschaften. Redigiert von MAX HARTMANN. Berlin: Julius Springer 1936. X und 433 S. Geb. 28.50 RM.

Dieser von MAX HARTMANN redigierte Band gibt uns ein umfassendes Bild von dem, was die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft auf dem Gebiet ihrer eigentlichsten Tätigkeit, der Naturforschung, in den ersten 25 Jahren ihres Bestehens geleistet hat. Aus den 13 Berichten der Physikalisch-chemischen Institute und den 17 Berichten der Biologisch-medizinischen Institute tritt uns die Mannigfaltigkeit ihrer Arbeitsrichtungen vor Augen. Manche grundlegende Erkenntnis, auf der die künftige Wissenschaft aufzubauen haben wird, ist in dieser Zeit von ihr erarbeitet worden. Aber neben diesem Tätigkeitsbericht werden jedem naturwissenschaftlich Interessierten die zusammenfassenden Aufsätze wertvoll sein, in denen hervorragende Wissenschaftler das Wesen einzelner naturwissenschaftlicher Disziplinen kurz charakterisieren. Als Einleitung dazu hat MAX HARTMANN selbst einen an KANT orientierten Aufsatz über Philosophie der Naturwissenschaft geschrieben. *K. F. Bonhoeffer.*

Hildebrand, J. H., Solubility of Non-Elektrolytes. Americal Chemical Society Monograph Nr. 17. 2. umgearbeitete Aufl. New York: Reinhold Publishing Corporation 1936. 203 S. 50 Abb. und 73 Tabellen im Text. Geb. 4.50 $.

Mit dieser ausgezeichneten kurzen Monographie verfolgt der Verfasser einen doppelten Zweck: Er will einerseits den Grundriss einer geschlossenen modernen Theorie der Nichtelektrolytlösungen zeichnen, die dem Chemiker, der mit Löslichkeitsfragen zu tun hat, praktische Hilfe gibt; andererseits möchte er durch stete Hinweise auf die Grenzen der heutigen Vorstellungen und auf die Lücken der experimentellen Beweisführung Anregung für neue Forschungen auf diesem Gebiet geben.

Dieser Zweck ist sicherlich erreicht. Alle theoretischen Ausführungen, die sich eng an die Methoden von Lewis und Randall anschliessen, sind durch praktische Beispiele erläutert und von kritischen, für den Chemiker so wichtigen Betrachtungen über die Grenzen ihrer Gültigkeit und Anwendbarkeit begleitet. Besonders wichtige Schlüsse sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Nach einem einführenden, im wesentlichen verschiedenen Definitionen gewidmeten Abschnitt werden in einem klaren und übersichtlichen Kapitel die Gesetze der idealen Lösungen behandelt. Was die Begriffsbestimmung und Ableitung elementarer thermodynamischer Grössen und Formeln anbelangt, so wurde meist auf das Standardwerk von Lewis und Randall hingewiesen. Es hätte aber sicherlich die Geschlossenheit des Buches vervollkommnet, ohne seinen Umfang merklich zu vergrössern, wenn einige wesentliche thermodynamische Ableitungen, wie z. B. die Definition und die Druckabhängigkeit der Flüchtigkeit hier mit aufgeführt worden wären.

Das nächste grosse Kapitel ist den Abweichungen vom Raoultschen Gesetz gewidmet. In natürlicher und leicht verständlicher Weise werden die Gründe für die Abweichungen: Eigenvolumen, van der Waalssche und Dipolkräfte zwischen den Molekülen, Assoziation und Solvatation herausgeschält. In den drei folgenden Kapiteln werden in bewunderswerter knapper Form die heutigen Vorstellungen über Dipolkräfte und van der Waalsschen Kräfte geschildert und die Assoziation und Solvatation von Molekülen, nicht ohne kritische Hinweise auf zahlreiche Trugschlüsse, besprochen.

In der zweiten Hälfte des Buches treten praktische Fragen und Beispiele in den Vordergrund: In mehreren kurzen, aber inhaltsreichen Kapiteln wird der Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen, die Löslichkeit von Gasen, die Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten und die Löslichkeit von festen Nichtelektrolyten behandelt und schliesslich das Wesentliche über die metallischen Lösungen gesagt. In einem Schlusskapitel stehen noch einige interessante Ausführungen über Beziehungen der Löslichkeit zur Teilchengrösse, Adsorption, Oberflächenspannung und zu elektromotorischen Kräften.

Im Hinblick auf den Zweck des Buches verzichtet der Verfasser mit Recht auf eine ausführliche Erwähnung der umfangreichen Literatur auf diesem Gebiet; er bringt vielmehr hauptsächlich solche Tatsachen und Beispiele — insbesondere aus seinem eigenen Forschungsgebiet —, die als Erläuterungen der allgemeinen Ausführungen nützlich sind. *Hans Fromherz.*

Eingegangene Bücher.

v. BUZÁGH, A.: Kolloidik. Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft. XII und 323 Seiten mit 68 Abbildungen und 18 Tabellen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 15.— RM., geb. 16.50 RM.

Comptes Rendus (Doklady) de L'Académie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série. 1935. Vol. IV. No. 8 bis 9. 0.80 $. — 1936. Vol. I. No. 3. 0.40 $. — No. 4. 0.40 $. — No. 5. 0.40 $. Moskau: L'Académie des Sciences de L'URSS.

ESPE, W. und KNOLL, M.: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendungstechnik der Werkstoffe für Hochvakuumröhren und gasgefüllte Entladungsgefäße. VIII und 383 Seiten mit 405 Textabbildungen und einer mehrfarbigen Tafel. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 48.— RM.

FLÜGGE, S. und KREBS, A.: Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. LIESEGANG Band 38.) X und 236 Seiten. Mit 92 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 16.— RM., geb. 17.—RM.

Forschungsheft 377. (Beilage zu „Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens", Ausgabe B, Band 7, März/April 1936.) Spektraluntersuchung des Verbrennungsvorganges. BECK, GEORG: Zur Umsetzung in technischen Flammen. — ERICHSEN, CH.: Verbrennung im Dieselmotor. 31 Seiten mit 66 Abbildungen und 4 Zahlentafeln. (Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin 1936.) 5.— RM.

FÜRTH, REINHOLD: Einführung in die theoretische Physik. XIV und 483 Seiten. Mit 128 Abbildungen im Text. (Wien: Julius Springer 1936.) Geh. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nr. 35: Aluminium. Teil A — Lieferung 4. Seite 535 bis 682. Geh. 24.— RM. System-Nr. 55: Uran und Isotope mit einem Anhang über Transurane. XXIX und 279 Seiten. Geh. 46.— RM. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936.)

GRÜTZNER, A. und APEL, G.: Aluminium-Legierungen. Patentsammlung. 2. Teil. Nebst einem Markenverzeichnis bekannter Aluminiumlegierungen von A. v. ZEERLEDER. Sogleich Anhang zu Aluminium Teil A in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Seite 344 bis 868. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936.) Geh. 54.— RM.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. EUCKEN und K. L. WOLF. Band 9, Abschnitt III und IV. HANLE, W.: Anregung der Spektren. SCHEIBE, G. und FRÖMEL, W.: Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten. 184 Seiten und Sachregister mit 89 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936.) Geh. 18.— RM.

HANSEN, M.: Der Aufbau der Zweistoff-Legierungen. Eine kritische Zusammenfassung. XV und 1100 Seiten mit 456 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 87.— RM.

Neuburger, M. C.: Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge Heft 30.) 106 Seiten mit 32 Abbildungen und 2 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 9.30 RM.

Poggendorffs, J. C., biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Band VI: 1923 bis 1931. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von H. Stobbe. I. Teil: A bis E. LXXII und 696 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936.) Geh. 85.— RM.

Rensselaer Polytechnic Institute. Bulletin 1936. Catalogue. 222 Seiten. Troy, New York.

Rosenholtz, Joseph L. und Smith, Dudley T.: The Dielectric Constant of Mineral Powders. Rensselaer Polytechnic Institute Bulletin. Engineering and Science Series. Nr. 52. (Sonderdruck aus The American Mineralogist Vol. 21, Nr. 2 1936.) Troy, N. Y. März 1936.

Thieler, Erich: Schwefel (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow, Band 38.) VIII und 132 Seiten mit 24 Abbildungen im Text und 3 Kartenskizzen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 8.— RM, geb. 9.— RM.

Ulmann, Max: Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang, Band 39.) XI und 194 Seiten mit 55 Abbildungen und 31 Tabellen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 14.— RM., geb. 15.— RM.

U. S. Department of Commerce. National Bureau of Standards. Research Paper RP 857. Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 16, January 1936. Curtis, Harvey L., Moon, Charles and Sparks, C. Matilda: An Absolute Determination of the Ohm. 82 Seiten. Washington, 22. Oktober 1935.

Zimmer, Ernst: Umsturz im Weltbild der Physik. Gemeinverständlich dargestellt. Mit einem Geleitwort von Max Planck. 3. Aufl. 270 Seiten mit 59 Abbildungen. (München: Knorr & Hirth G. m. b. H. 1936.) Geh. 4.50 RM., Lw. 5.70 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.